Environment Canada Environnement Canada

National Interlaboratory Quality Control Study No. 29

Sodium, Potassium, Magnesium, Calcium and Hardness in Natural and Spiked Water Samples

V. Cheam and A.S.Y. Chau

REPORT SERIES NO. 74

NATIONAL WATER RESEARCH INSTITUTE
INLAND WATERS DIRECTORATE
CANADA CENTRE FOR INLAND WATERS
BURLINGTON, ONTARIO, 1985

(Disponible en français sur demande)

© Minister of Supply and Services Canada 1985

Cat. No. En 36-506/74E

ISBN 0-662-14084-2

Contents

	Page
ABSTRACT	v
RÉSUMÉ	v
LIST OF SYMBOLS	vii
INTRODUCTION	1
STUDY DESIGN	1
EXPERIMENTAL	1
Chemicals	1
Sample preparation	1
Analysis	1
DATA EVALUATION	2
RESULTS AND DISCUSSION	2
Sodium	2
Potassium	7
Magnesium	10
Calcium	14
Hardness	17
Summary of laboratory performance	20
CONCLUSIONS	20
ACKNOWLEDGMENTS	20
OTHER REPORT SERIES PUBLICATIONS ON INTERLABORATORY STUDIES	21
INTERLABORATORY STUDIES IN PROGRESS	22
REFERENCES	22
APPENDIX. List of participants	45

Tables

1. Description of samples	1
2. Sodium analytical results	25
3. Summary of suspect sodium results by single sample treatment	26
4. Summary of suspect sodium results by paired sample treatment	26
5. Sodium ranking results	27
6. Evaluation summary of sodium results	28
7. Potassium analytical results	29

Tables (Cont.)

Page

8. Summary of suspect potassium results by single sample treatment 30
9. Summary of suspect potassium results by paired sample treatment 30
10. Potassium ranking results 31
11. Evaluation summary of potassium results 32
12. Magnesium analytical results 33
13. Summary of suspect magnesium results by single sample treatment 33
14. Summary of suspect magnesium results by paired sample treatment 34
15. Magnesium ranking results 35
16. Evaluation summary of magnesium results 36
17. Calcium analytical results 37
18. Summary of suspect calcium results by single sample treatment 38
19. Summary of suspect calcium results by paired sample treatment 38
20. Calcium ranking results 39
21. Evaluation summary of calcium results 40
22. Hardness analytical results 41
23. Summary of suspect hardness results by single sample treatment 42
24. Summary of suspect hardness results by paired sample treatment 42
25. Hardness ranking results 43
26. Evaluation summary of total hardness results 44
27. Summary of unflagged frequency 20

Illustrations

Figure 1. Sodium paired sample plot for samples 1 and 2 3
Figure 2. Sodium paired sample plot for samples 1 and 3 4
Figure 3. Sodium paired sample plot for samples 2 and 3 5
Figure 4. Sodium paired sample plot for samples 5 and 6 6
Figure 5. Potassium paired sample plot for samples 1 and 2 7
Figure 6. Potassium paired sample plot for samples 1 and 3 8
Figure 7. Potassium paired sample plot for samples 2 and 3 9
Figure 8. Magnesium paired sample plot for samples 1 and 2 10
Figure 9. Magnesium paired sample plot for samples 1 and 3 11
Figure 10. Magnesium paired sample plot for samples 2 and 3 12
Figure 11. Magnesium paired sample plot for samples 5 and 6 13
Figure 12. Calcium paired sample plot for samples 1 and 2 14
Figure 13. Calcium paired sample plot for samples 1 and 3 15
Figure 14. Calcium paired sample plot for samples 2 and 3 16
Figure 15. Total hardness paired sample plot for samples 1 and 2 17
Figure 16. Total hardness paired sample plot for samples 1 and 3 18
Figure 17. Total hardness paired sample plot for samples 2 and 3 19

Abstract

This report describes an interlaboratory comparison of the analysis of Na, K, Mg, Ca and hardness of water. Some fifty Canadian laboratories participated in the analysis of six unpreserved water samples. The analyte concentrations were designed to be approximately at the middle of the wide concentration range encountered in environmental studies. Analytical data were assessed by several statistical treatments to identify outlying results and laboratory performance. Some laboratories performed extremely well, whereas the performance of others indicated a need to reevaluate seriously their internal quality control practices. It is the application of an analytical method, not the method itself, that usually determines how a laboratory performs.

Résumé

Ce rapport décrit une étude interlaboratoires de contrôle de la qualité des déterminations de la teneur en Na, en K, en Mg et en Ca ainsi que de la dureté de l'eau. Quelque 50 laboratoires canadiens y ont participé en analysant six échantillons d'eau non stabilisés. Les concentrations des constituants se trouvaient à peu près au centre de l'intervalle étendu des concentrations que l'on peut trouver dans l'environnement. Plusieurs traitements statistiques des données d'analyse ont été effectués afin de déterminer les résultats aberrants et la performance des laboratoires. Certains laboratoires se sont révélés extrêmement compétents. D'autres ont manifestement besoin de réévaluer leurs modes de contrôle interne de la qualité. C'est l'application d'une méthode d'analyse et non la méthode elle-même qui détermine ordinairement la compétence d'un laboratoire.

List of Symbols

n Number of results used in calculating the sample mean ($\bar{x}$)

$\bar{x}$ Mean value, $\bar{x} = \Sigma x_i / n$

S Standard deviation, $S = \left\{ \frac{\sum_{i=1}^{n} (x_i - \bar{x})^2}{n - 1} \right\}^{1/2}$

S_j Standard deviation of sample j, j = 1 - 6

S_g Standard deviation using difference and average difference between m paired results,

$$S_g = 0.886 \sum_{j=1}^{m} \frac{|di - d|}{m}$$

where di is algebraic difference between results of sample j + 1 and sample j, and

$$d = \frac{\sum_{i}^{m} di}{m}$$

C.V. Coefficient of variation, C.V. = $(S/\bar{x})$ 100

R Results with a flag R were statistically determined to be outliers

National Interlaboratory Quality Control Study No. 29
Sodium, Potassium, Magnesium, Calcium and Hardness in Natural and Spiked Water Samples

V. Cheam and A.S.Y. Chau

INTRODUCTION

This study forms part of the national interlaboratory quality control program of the Quality Assurance Program at the National Water Research Institute (NWRI). It supplements studies Nos. 1, 7 and 14 published in 1970, 1974 and 1978, respectively (1, 2, 3). Since the 1978 study, the number of new participants and new analytical methodologies has greatly increased. The present study offers a continuing intercomparison program to the national participants, and an opportunity to assess data comparability and data compatibility between conventional and new techniques. New approaches to assessing data are presented along with conventional ones.

STUDY DESIGN

Six test samples were used (Table 1). The samples were synthetic, natural or spiked. The concentration range was designed to be approximately at the middle of the wide concentration range encountered by the participants – low levels in very soft waters and high levels in sewage samples. The design also was such that a sample could be statistically evaluated on a single sample basis, or paired with another sample, or combined with the rest in a ranking process. The test samples are described in Table 1.

Table 1. Description of Samples

Test sample	Type
1	Synthetic
2	Synthetic
3	Synthetic
4	Lake Superior water
5	Spiked Lake Superior water
6	Spiked Lake Superior water

No preservative was used, but participants were requested to store samples at 4°C until analysis. Each laboratory selected its own analytical method.

EXPERIMENTAL

Chemicals

The chemicals used were purchased from the Fisher Scientific Co.: NaCl (S-271), $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ (M-63), $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ (C-79), KNO_3 (P-263 and KCl (P-217).

Sample Preparation

All containers, glassware and plasticware were chromerge cleaned, rinsed with hot tap water and deionized distilled water, and stored with deionized distilled water for several weeks before use (4).

Both synthetic and spiked bulk samples were prepared in large polyethylene containers. Appropriate stock solutions were added to each bulk water sample, the volume of which was estimated from its weight and density. Each solution was well homogenized by a closed circuit mixing before being subsampled into polyethylene test samples. Most test bottles were of 500-mL size, except a few larger ones, as requested by some participants.

Analysis

Each participant had a choice of analytical method(s) and was encouraged to use more than one technique. A brief outline of each method was requested from the participants.

For the analysis of sodium and potassium, flame photometry and atomic absorption spectrometry were used more than other methods, which include ion chromatography (IC), inductively coupled argon plasma (ICAP), flame emission, and instrumental neutron activation analysis (INAA).

Most laboratories used atomic absorption spectrometry for calcium and magnesium analysis. Other methodologies employed were atomic emission, EDTA titration, ion chromatography, neutron activation or calculation.

About 40% of participants determined hardness by EDTA titration, whereas the rest calculated from atomic absorption data.

DATA EVALUATION

All positive analytical data reported by the participants were statistically treated for determination of outliers. (The "less than" values are not included in the statistical analyses.) The data evaluation begins with single sample treatment (Greenberg [5, 6] or 2S and Grubbs procedures [7]), then considers the paired sample treatment (Greenberg [5]; Cheam and Aspila [8]), and finally assesses all samples simultaneously by a ranking procedure (9) to determine laboratories with pronounced systematic errors.

The Greenberg criterion of data unacceptability for single samples is used here to determine unacceptable results, i.e., those outside the range $\bar{x}_j \pm 2\,S_j$. The standard deviation, S_j, was calculated after discarding suspect results by twice applying the 2S procedure. This standard deviation was further used in paired sample treatment, where the sum of two standard deviations is taken as the radius of a circle.

RESULTS AND DISCUSSION

Sodium

Table 2 presents all sodium analytical results reported by the participating laboratories along with their analytical method, detection limit and the derived interlaboratory statistics. Tables 2 to 26 may be found on pages 25 to 44. The mean and standard deviation values were obtained after the raw data had been treated by the 2S procedure. The letter "R" beside an analytical result indicates that the result was determined to be an outlier according to the Grubbs test (7), whereas underlining indicates use of the 2S procedure.

The single sample treatment of data detected several suspect results, as summarized in Table 3. Each line in the table identifies a suspect analytical result (by 2S and/or Grubbs test) produced by a certain laboratory in a water sample.

The sodium analytical data were further treated by graphical presentation of paired results (10) from paired samples of similar composition. Figures 1, 2 and 3 each paired two synthetic samples, whereas Figure 4 paired two spiked samples. Each figure contains ample information about laboratory and method performance with respect to means and medians and their circles of acceptability limit.

There are two circles in each figure. The first circle has its centre at the intersection of the dashed lines whose coordinates are the mean value of each of the paired samples. Its radius is the sum of two standard deviations. To facilitate identification in the figures, this type of circle is tagged with "Σs" throughout. Take Figure 1 as a specific example. The centre of the Σs circle is the intersection of the mean in sample 1 and the mean in sample 2, whereas the radius is equal to $S_1 + S_2$, where S_1 is standard deviation for sample 1 and S_2 is that for sample 2.

The second circle, on the other hand, is centred by the intersection of the median values. Its radius is equal to 2 Sg, where Sg was calculated from the difference and average difference between the paired results (5).

In a study of arsenic and selenium in water, Cheam and Aspila (8) discussed in detail the use of the two types of circles to treat paired data. They concluded that the Σs circles adequately identified unacceptable paired results. Furthermore, with respect to data handling, it is much easier to handle the Σs than the Sg data treatment. Thus in this study, we solely used the Σs treatment for the evaluation summary of sodium results (Table 6) as well as those of other constituents to be discussed below. The circles with 2 Sg as radius were illustrated for direct visual comparison with Σs circles only.

In Figures 1 to 4, the paired results tend to cluster in quadrant I and quadrant III as if they could be best represented by 45° lines passing through either one of the circle centres. This behaviour, in general terms, indicates that the participants are able to produce precise, although not necessarily accurate, results (10). Some tend to produce precise but biased high results (for example Laboratory 52), whereas others produce precise but biased low results (for example Laboratory 80). The absolute accuracy could not be calculated here because the samples used were not certified materials. Nevertheless, since the means and medians are very close to each other and the recoveries are from 96% to 98%, indications are that the Σs circles envelop paired results that have acceptable precision and accuracy. The paired results outside the circles thus have questionable accuracy (Table 4).

The ion chromatography technique, represented by solid squares in the figures, is used by two laboratories for sodium analysis. Laboratory 48 managed fairly well, producing three pairs inside and one pair outside the Σs circles. Laboratory 60, however, produced all four pairs outside the circles and appeared to experience significant systematic errors (Figs. 3 and 4) as well as random ones (Figs. 1 and 2).

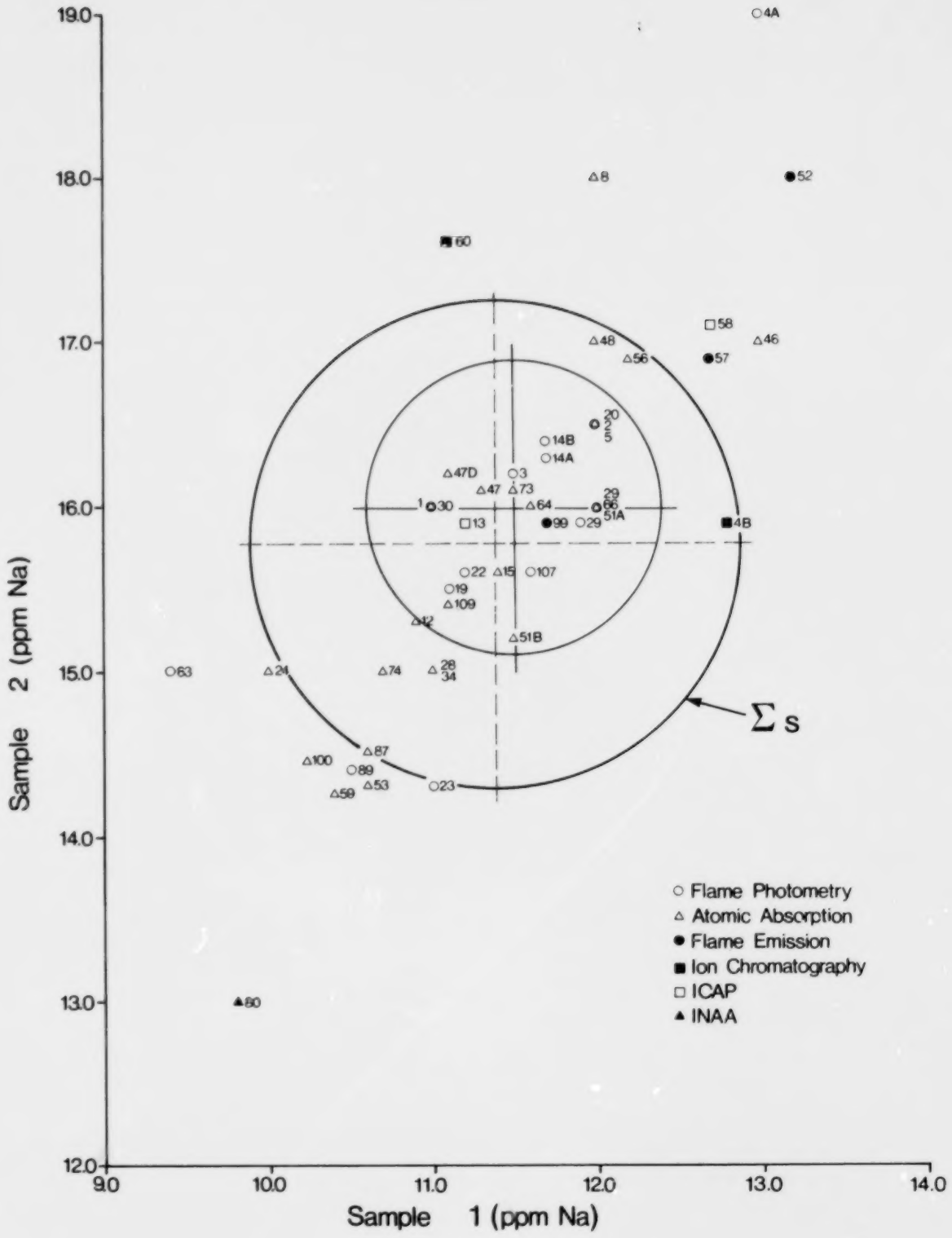

Figure 1. Sodium paired sample plot for samples 1 and 2.

In another incidence, however, Laboratory 4B generated a pair of results uncharacteristically located in quadrant II (Fig. 2), which might suggest that some element of random error is present. As a direct contrast, consider Laboratory 4A, which used flame photometry for sodium analysis. All four 4A locations are in quadrant I (Figs. 1 to 4) and outside the circles, which implies predominance of systematic errors. It thus seems that some random

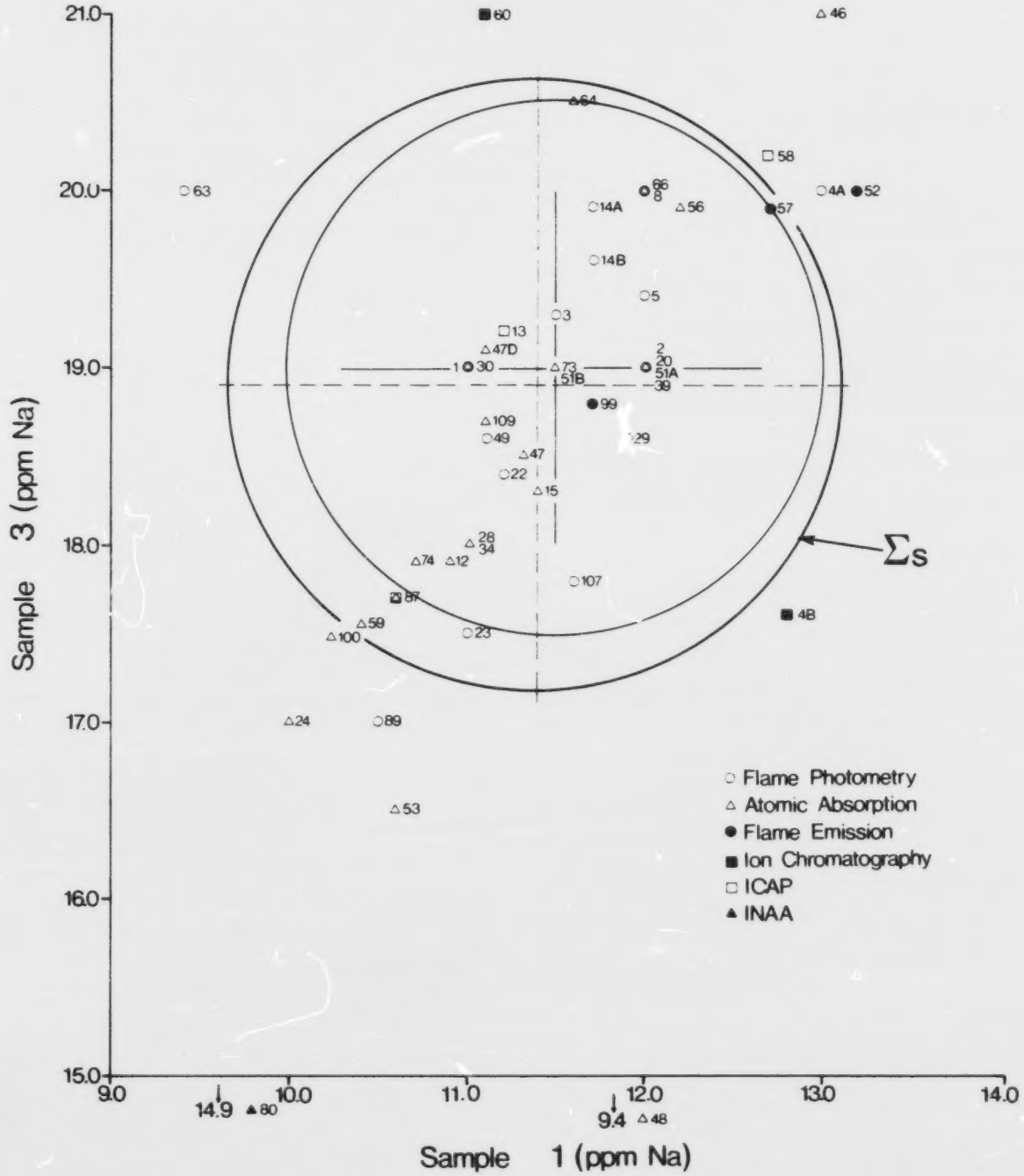

Figure 2. Sodium paired sample plot for samples 1 and 3.

errors exist in the IC system. Perhaps a more concrete conclusion could be made if more participants had used the ion chromatography technique.

Instrumental neutron activation analysis was used by one laboratory only, Laboratory 80. The paired results are all in quadrant III (Figs. 1 to 4) and show the existence of pronounced systematic errors.

Two participants used inductively coupled argon plasma. Laboratory 13 produced excellent results with all four pairs anchored right in the middle of circles. Laboratory 58, on the other hand, seemed to experience some systematic errors, as three out of four pairs are outside the Σs circles and in quadrant I.

The more conventional methods—flame photometry, atomic absorption and flame emission—were used by most participants, and mostly generated acceptable results. Nevertheless, a few laboratories did report significantly low or high results (Figs. 1 to 4). Table 4 summarizes all suspect sodium results as determined by paired sample treatment.

The sodium interlaboratory data have so far been treated first on a single, then a paired sample basis. Now we wish to treat the whole ensemble of data simultaneously,

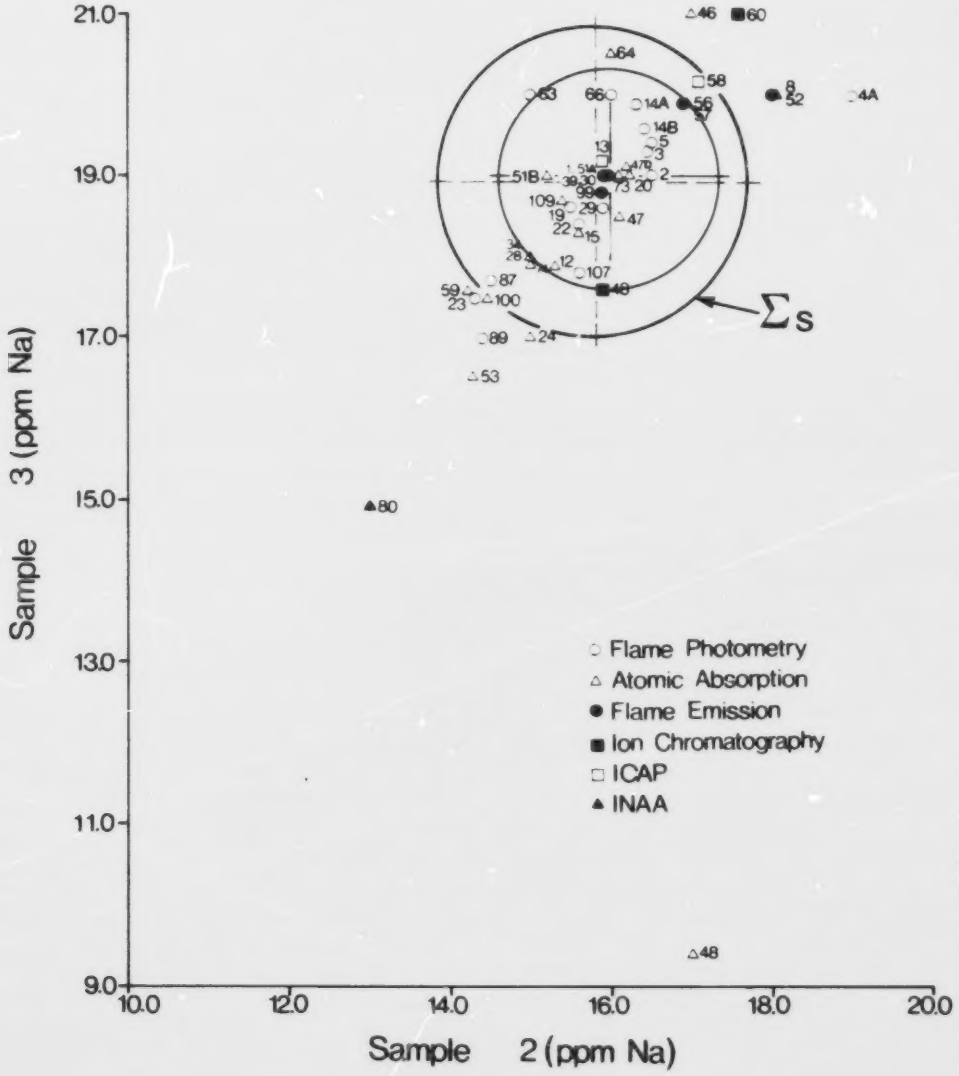

Figure 3. Sodium paired sample plot for samples 2 and 3.

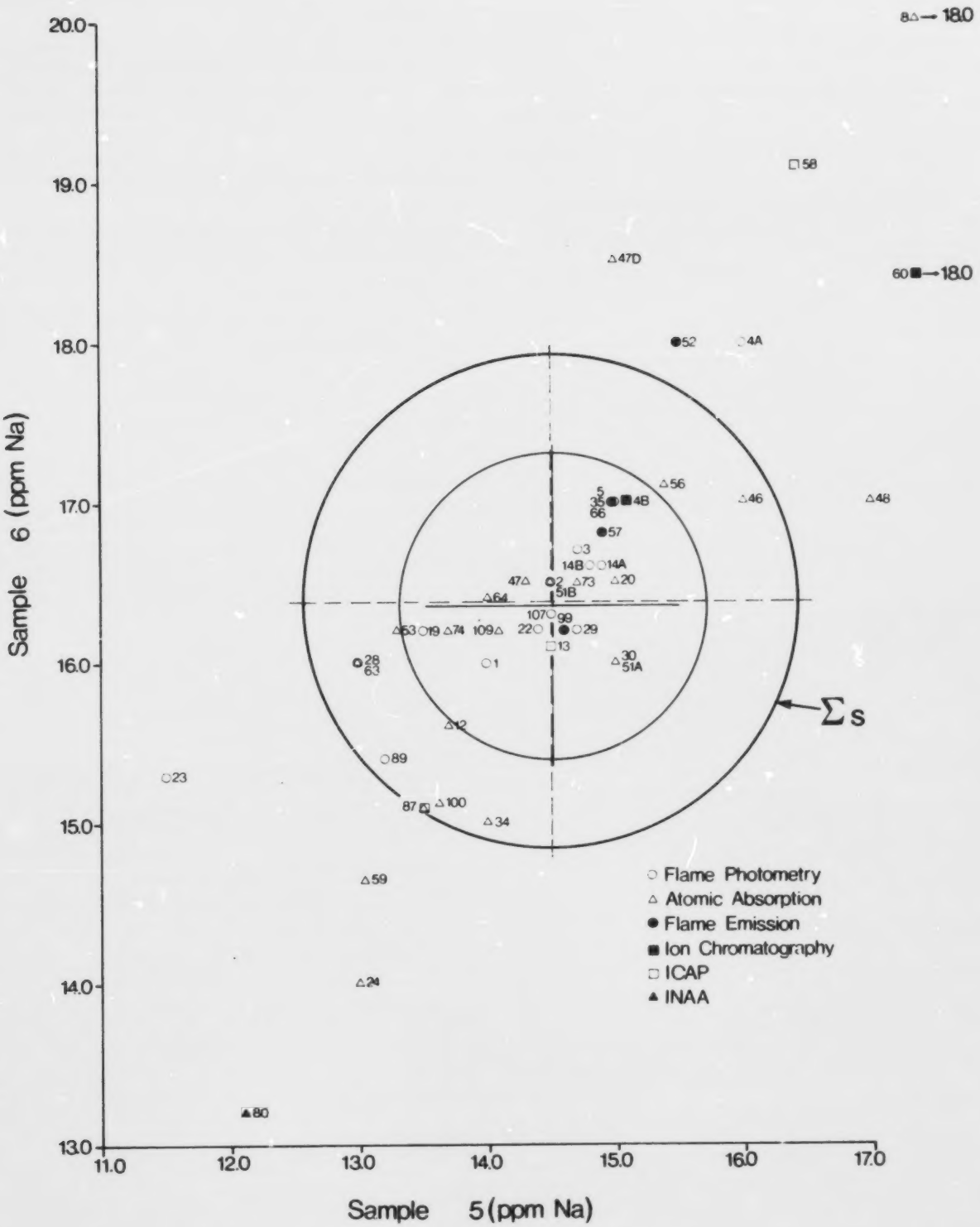

Figure 4. Sodium paired sample plot for samples 5 and 6.

using the basic ranking procedure originated by Youden (9). Table 5 shows the sodium ranking results with a summary of flagging and identification of laboratories with pronounced systematic errors. Laboratories with low average rank values of 4.6 to 6.0 were flagged several times with "VL" (very low) and were determined as having consistently biased low results (top of table). Laboratories with high average rank values of 43.7 to 38.4 were flagged several times with "VH" (very high) and were determined to be biased high (bottom of table). Those laboratories producing average values around 24 had none, or very few, of the six analytical results flagged; in fact, these laboratories must have produced paired results located well within the circles most of the time (Figs. 1 to 4).

Table 6 summarizes the evaluation results by the various statistical tests. The flagging frequency for each test is given for the laboratories listed in the upper part of the table. The unflagged laboratories, producing no suspect results, are listed at the bottom of the table.

Potassium

The analytical data reported by the participants are given in Table 7 along with the resulting statistics. The means and medians are essentially identical and the recoveries range from 98% to 106% for the six samples. Table 8 summarizes the single sample treatment results.

Figures 5 to 7 illustrate the graphical diagnosis of paired potassium results from samples 1, 2 and 3. The results from samples 4, 5 and 6 were not considered because the concentrations were very different from each other and for samples 1 to 3, so that the Youden plot could not be applied. As in the case of sodium, the circles tagged with "Σs" have the intersection of means as their centres and the sum of standard deviation as their radii. Similarly, the other circles are related to medians and Sg defined earlier.

The figures clearly bring out the presence of systematic errors in some laboratories. Laboratory 99 has all

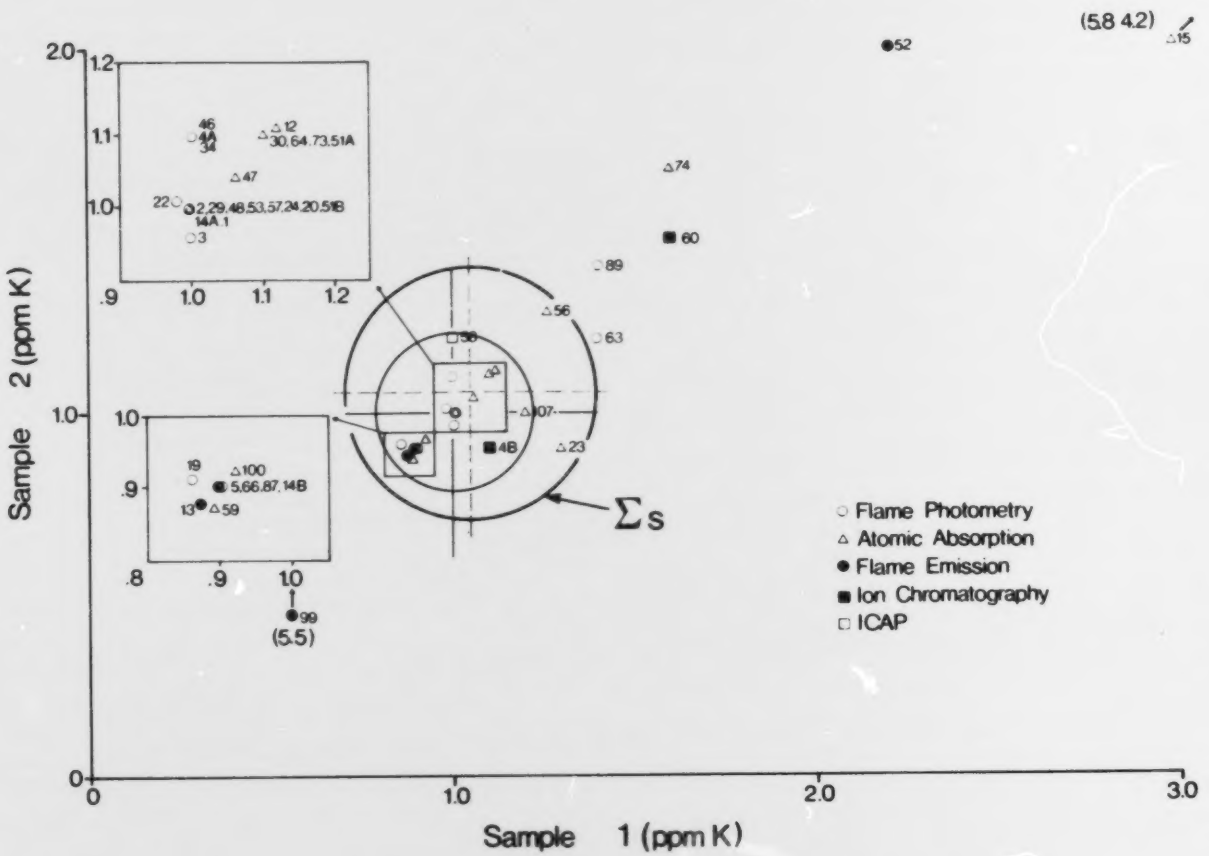

Figure 5. Potassium paired sample plot for samples 1 and 2.

three points in quadrant III and outside the circles, indicating negative systematic errors. Positive systematic errors are found in Laboratories 15, 52, 60, 74 and 89, which have coordinates in quadrant I and beyond the acceptability circles. Table 9 summarizes the paired sample treatment results.

Ion chromatography was utilized by Laboratories 4B and 60, yielding quite contrasting results. The system was successfully applied by Laboratory 4B, which has its Cartesian points well within the circles of Figures 5 to 7. In contrast, its application by participant 60 was not so successful, apparently being plagued with serious positive systematic errors.

The ICAP system applied by Laboratory 58 yielded acceptable paired results, as indicated by their points in the circles, but produced two suspect results in samples 4 and 5 (Table 7). This is further confirmed by the ranking test, which identifies the two results as very low (Table 10).

The ranking process takes every sample into account, ranks each analytical result relative to others within a sample, and totals the ranks for each participant. The average ranks are then calculated and are arranged in ascending order so that the smallest (on top) and the largest (at bottom) may be easily identified as being biased low and biased high, respectively. Table 10 suggests that

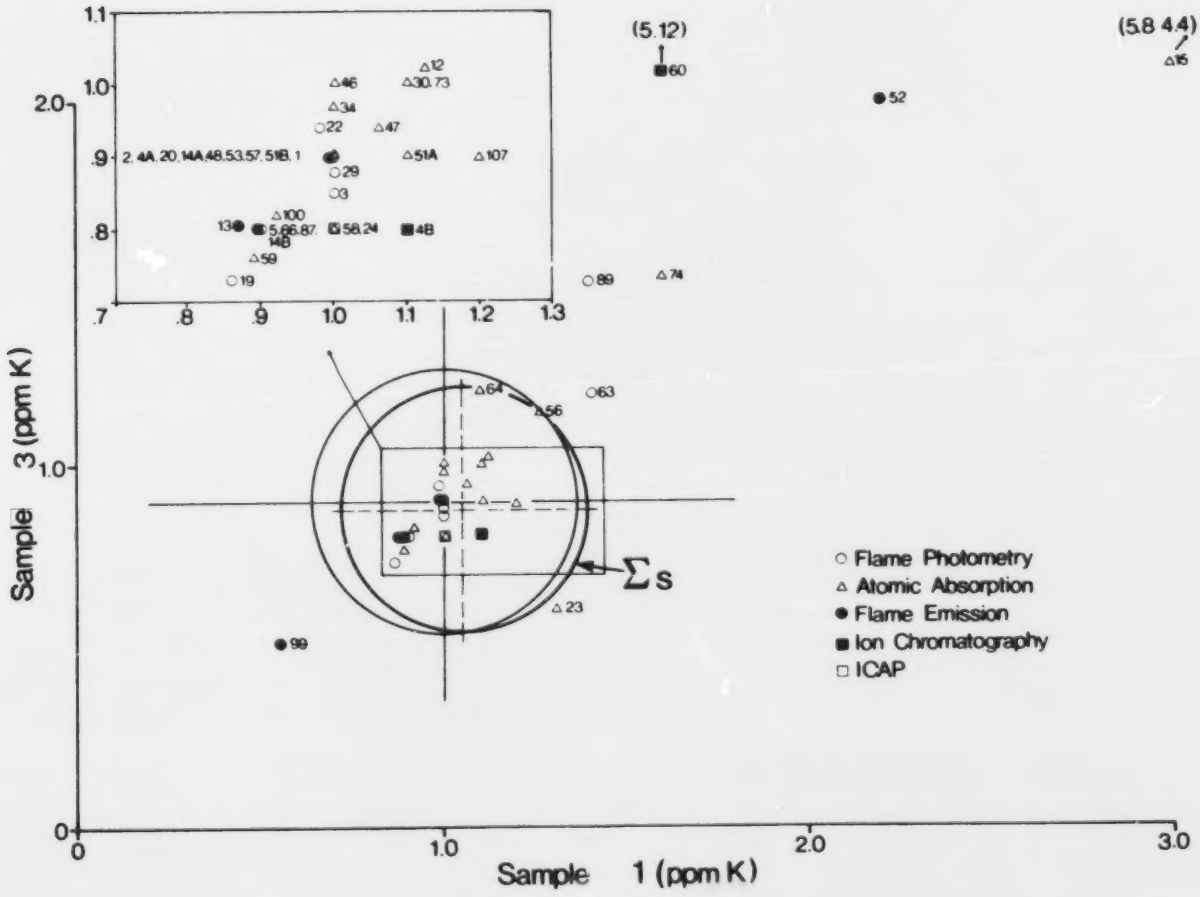

Figure 6. Potassium paired sample plot for samples 1 and 3.

eight of the participants (four on top, four at bottom) had serious systematic errors.

Laboratories 19, 59 and 13 were rarely flagged – in fact, only four times with "L" out of a total of 18 – and yet they were determined to be biased low (Table 10). A similar result appeared in an earlier study on arsenic (8) where a laboratory seemed to do well, as it had no outliers nor unacceptable individual results, yet a ranking process identified it to be biased low. Here, Laboratory 59 has not even a single flag "L", yet is tagged as biased low. A look at their raw data reveals that they are not excessively, but consistently low. This once again shows the usefulness of the ranking technique in identifying the presence of systematic errors. However, it is not suitable for identifying random errors, as will be seen later under discussions on calcium.

On the other hand, when a laboratory is not tagged with "biased low" or "biased high," it does not necessarily indicate that the laboratory altogether eliminates systematic elements in the methodology application. Table 10 illustrates this point for Laboratories 56 and 89, which were not tagged but were flagged with numerous "VH" (very high) results. A check with Table 7 will offer further confirmation.

Unflagged laboratories producing no suspect results in any of the data treatments are listed in Table 11, where the evaluation summary is given also.

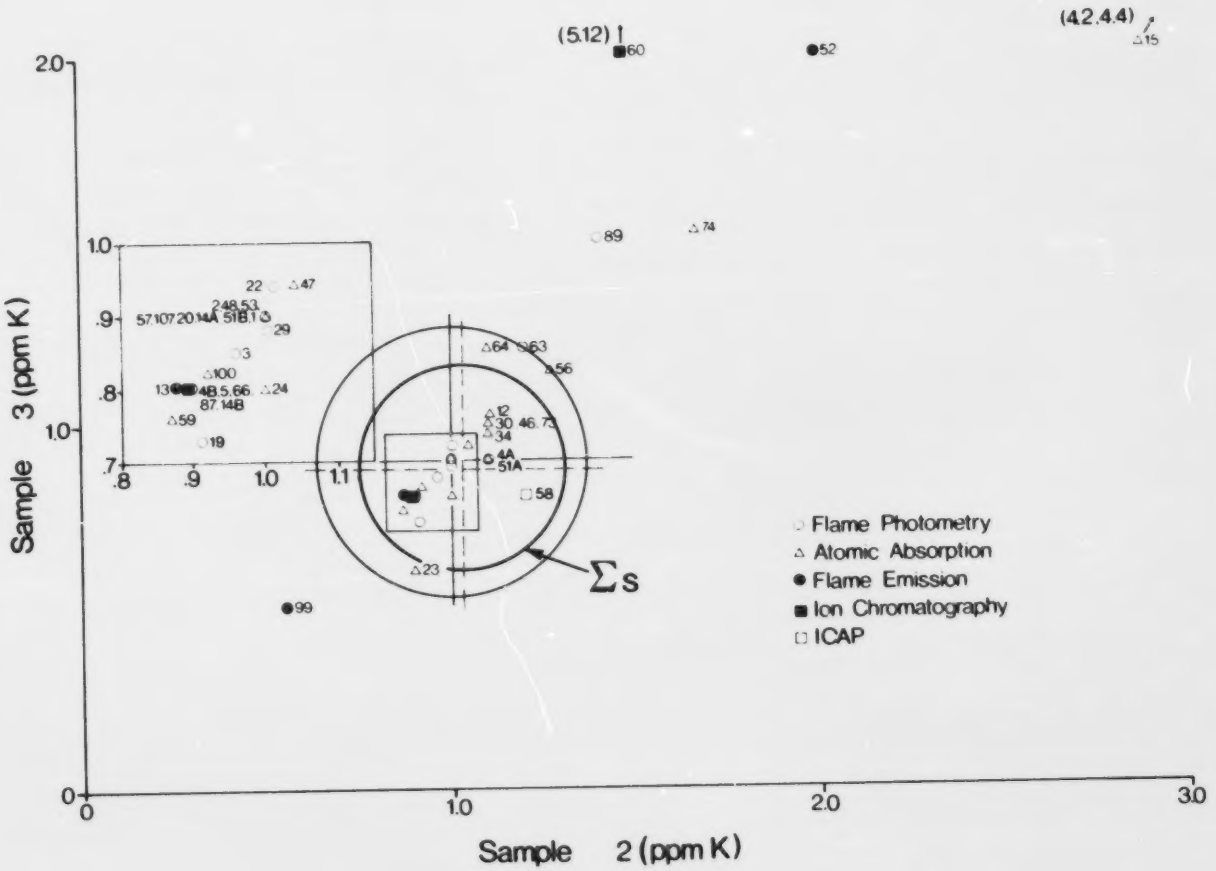

Figure 7. Potassium paired sample plot for samples 2 and 3.

Magnesium

Table 12 presents the raw interlaboratory data along with the median and mean values and other related statistics. It also indicates that suspect results by "R" and underlining, which are summarized in Table 13.

Figures 8 to 11 are paired sample plots for paired results of samples 1 and 2, 1 and 3, 2 and 3, and 5 and 6. As mentioned above, two circles were drawn about the intersection of means and medians. The points are again spread about the imaginary lines going through quadrants I and III in all four figures indicating the presence of systematic errors, in particular for those that are consistently outside the acceptability Σs circles. For example, all four points for Laboratory 66 are in quadrant III and those for Laboratory 58 are in I.

The ion chromatography system has been successfully applied by participant 19B, as all their four points lie well within the circles. Neutron activation results of Laboratory 80 are also assessed acceptable, since they are in the Σs circles.

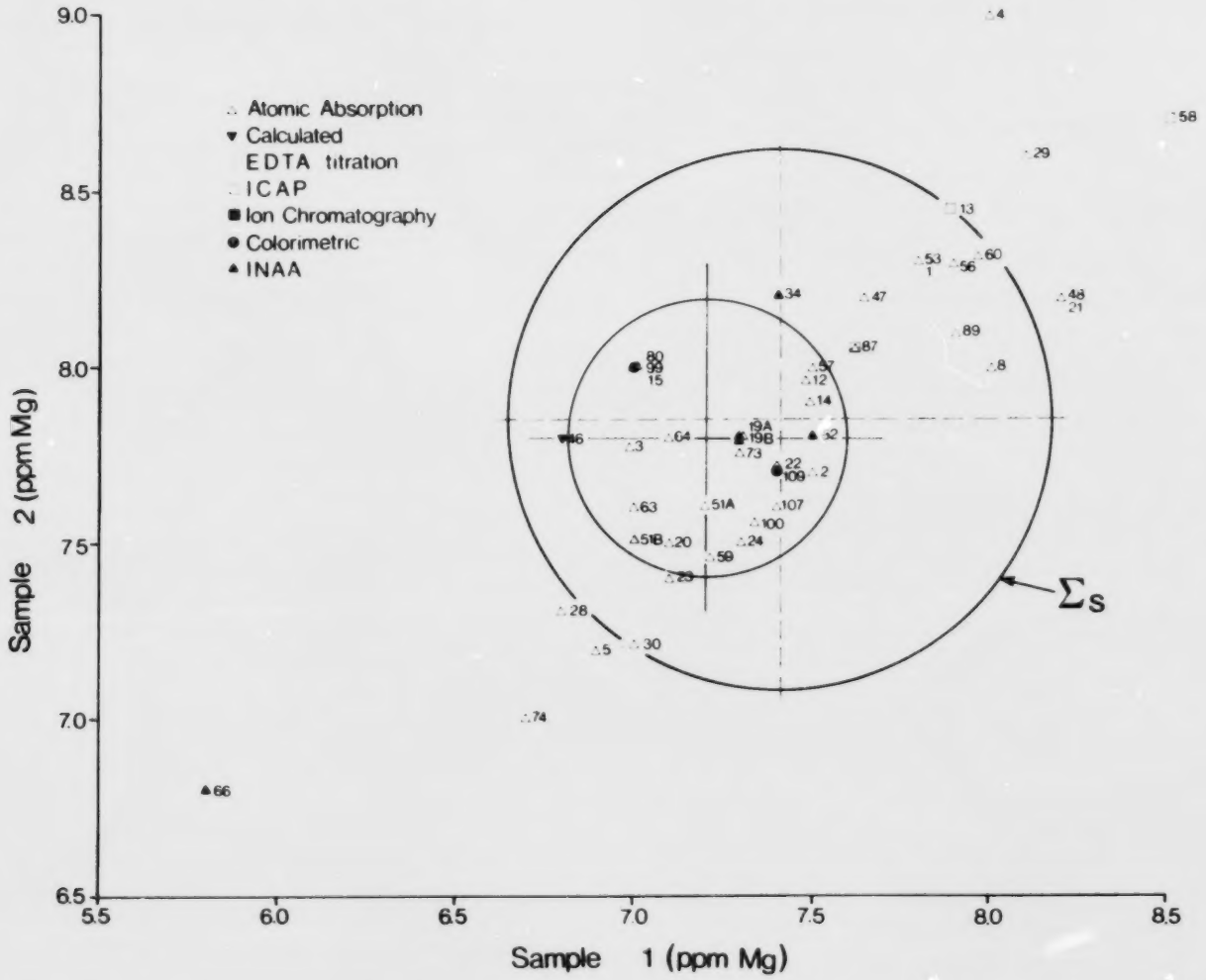

Figure 8. Magnesium paired sample plot for samples 1 and 2.

The plasma system (ICAP) was used by three laboratories, but their results were quite different. All four paired results of Laboratory 87 were acceptable (well inside Σs circle), whereas those of Laboratory 13 were borderline and those of Laboratory 58, clearly unacceptable.

Atomic absorption spectrophotometry was used by most participants with different degrees of performance. Colorimetry, on the other hand, was used by only one laboratory, Laboratory 22, and with excellent results.

The results of paired sample treatment are listed in Table 14. The ranking results are given in Table 15. Note that one laboratory was determined to be biased low even though it is flagged only once with "L". Table 16 summarizes all evaluation results.

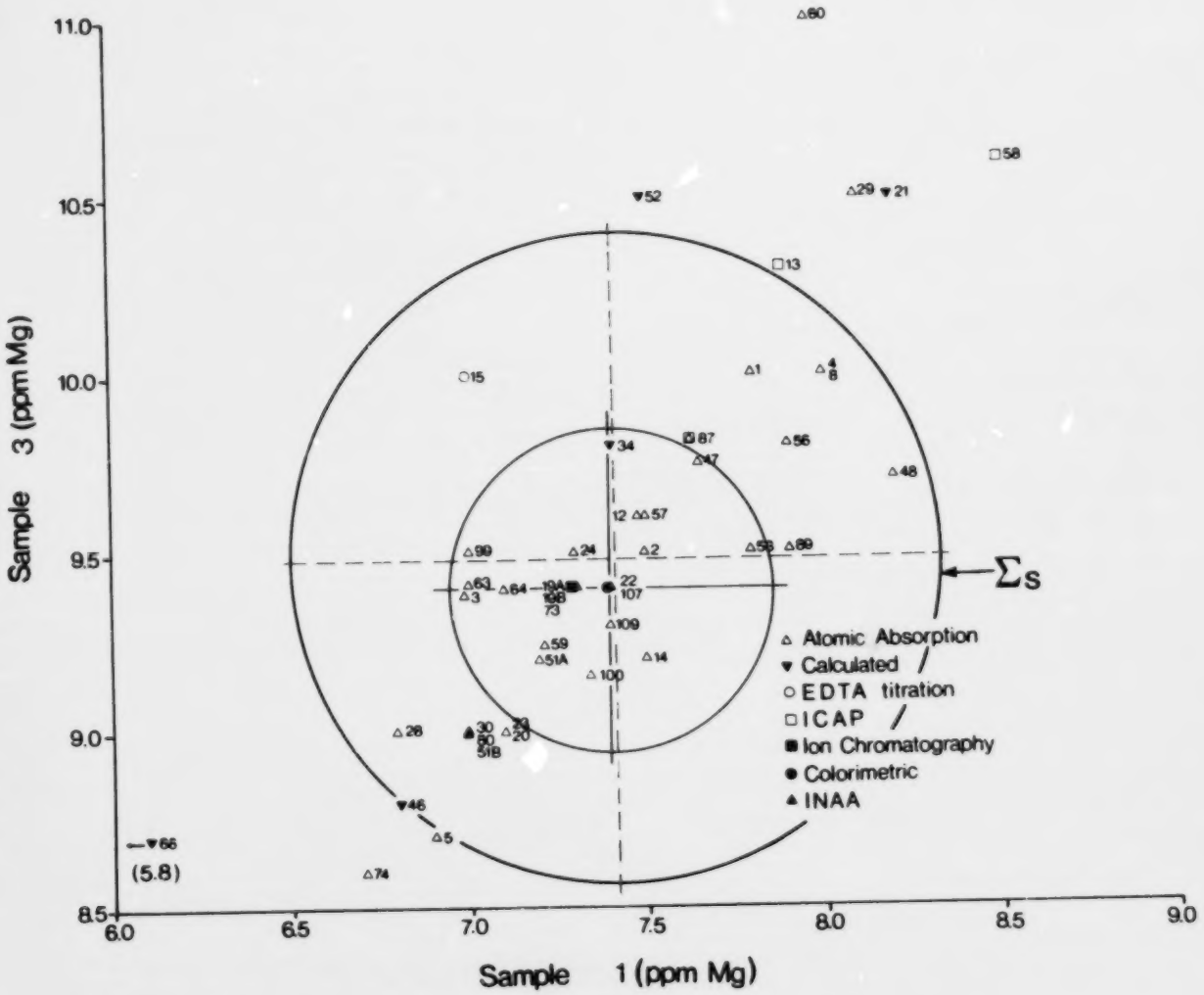

Figure 9. Magnesium paired sample plot for samples 1 and 3.

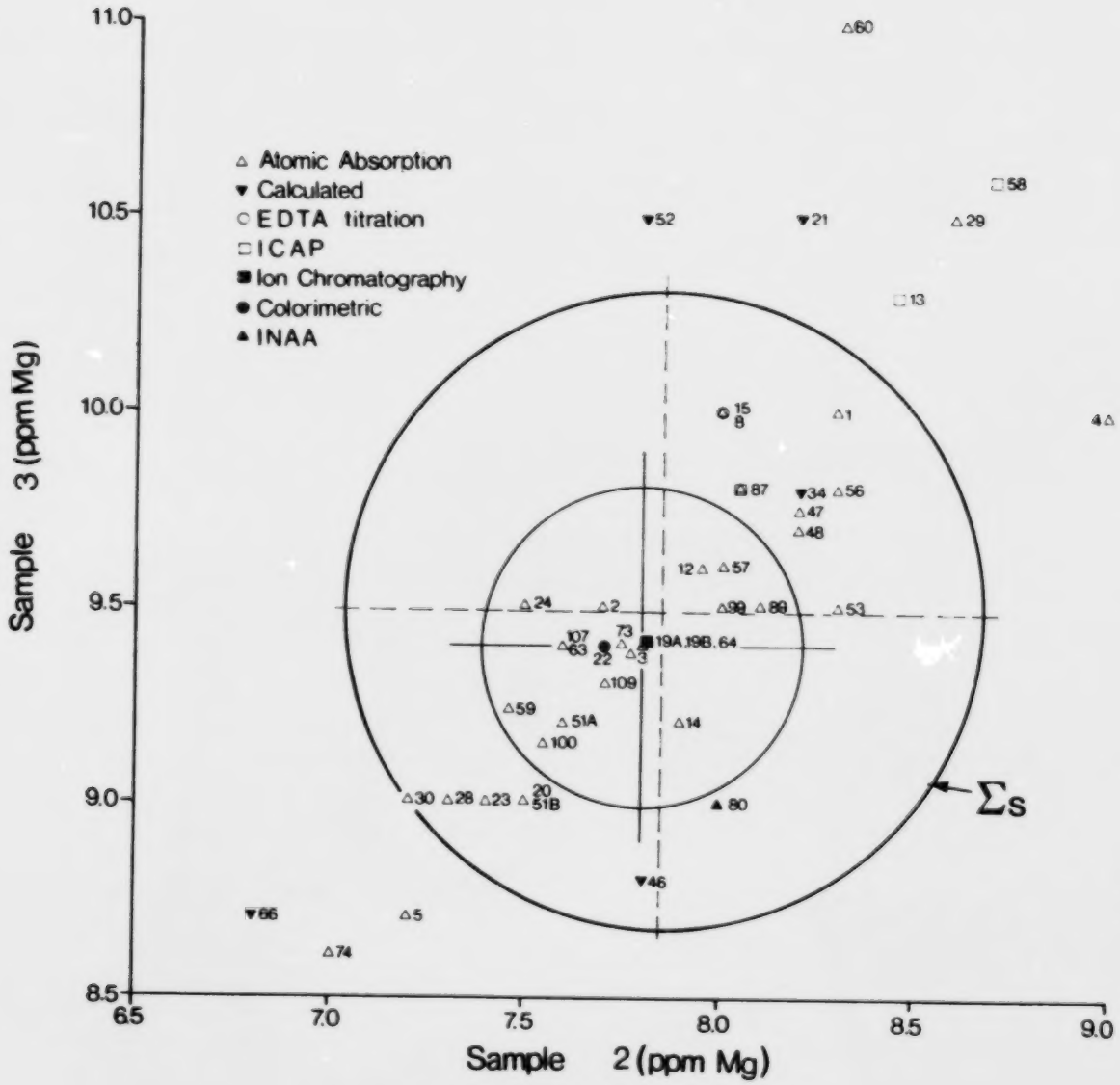

Figure 10. Magnesium paired sample plot for samples 2 and 3.

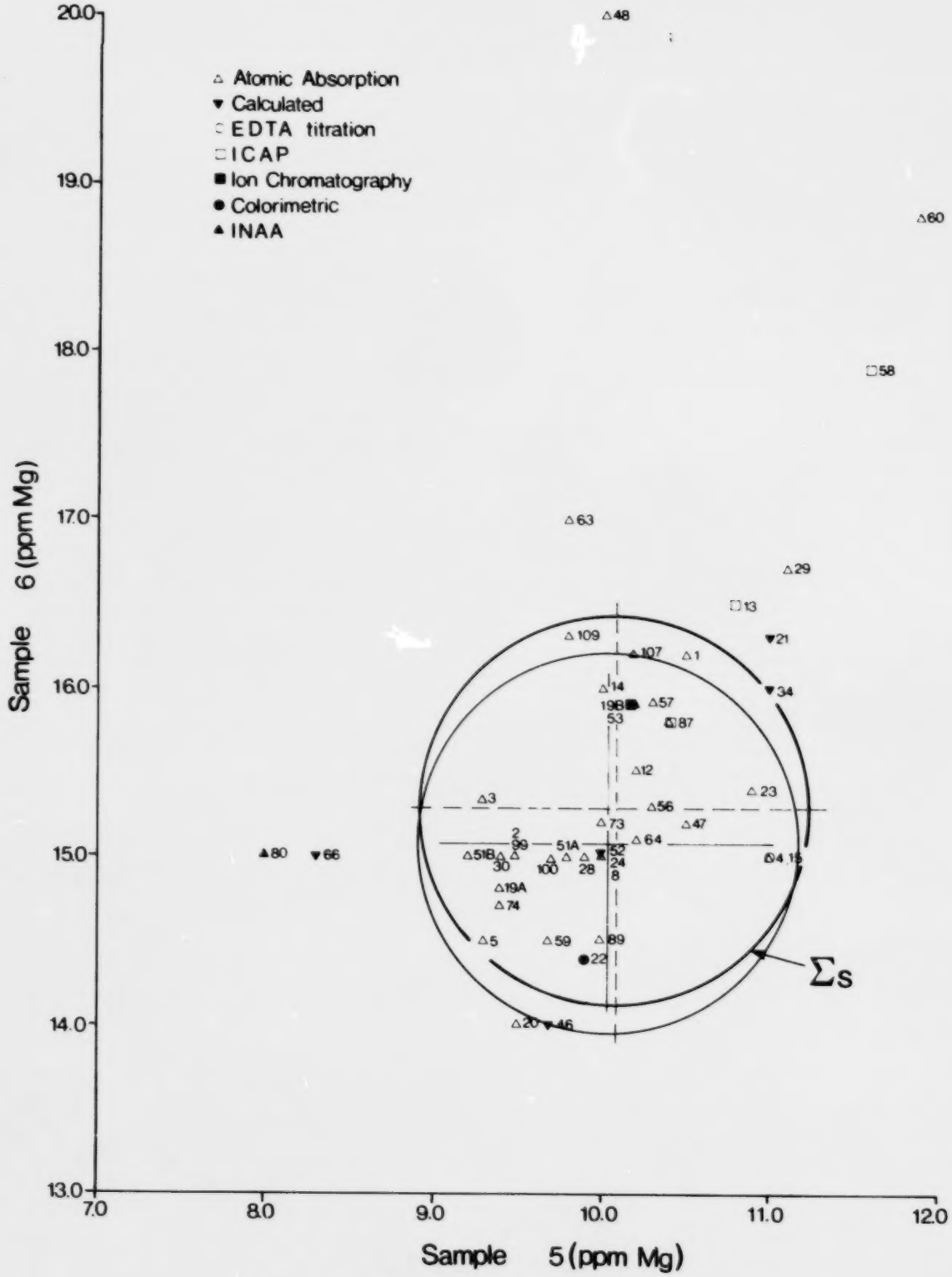

Figure 11. Magnesium paired sample plot for samples 5 and 6.

Calcium

The raw data are presented in Table 17, and the suspect results detected by the single sample treatment are given in Table 18.

Figures 12 to 14 represent paired sample plots for samples 1 vs. 2, 1 vs. 3, and 2 vs. 3, respectively. It can be seen from the figures that systematic elements exist in this ensemble for the interlaboratory data, as evidenced by the behaviour of points in quadrants I and III.

The intersection of means and that of medians in all three figures are close to each other, and they are respectively the centres of Σs and Sg circles. The results of Laboratories 58, 73 and 74 appear to be biased high, their points being in quadrant I and outside the circles. On the other hand, the results of Laboratories 60, 80 and 47D seem biased low, as they are in quadrant III and outside the circles. Laboratory 4 shows some pronounced random errors, as all three points are outside the circles, two being in quadrant II and one in quadrant III.

Ion chromatography is successfully applied by Laboratory 19B; all their results are very close to the means and medians of all samples (Fig. 12 to 14, Table 17).

The INAA produced comparable results, although a few tend to be low (Table 17, Figs. 12 to 14). The ICAP technique was used by Laboratories 13, 58 and 87; although Laboratory 87 results are within the Σs circles, the other results are mostly outside these circles, in particular Laboratory 58. Most laboratories used the atomic absorption technique with varying degrees of success.

Table 19 summarizes the results of paired sample treatment. The ranking results are given in Table 20, where the flagging results are summarized along with the identification of laboratories with pronounced bias results. Note that Laboratories 63 and 99 rank near the overall average, yet they are flagged many times randomly with "L" and "H" (Table 20). This again points out the specialty of the ranking technique in identifying systematic and not random errors. All evaluation results are summarized in Table 21.

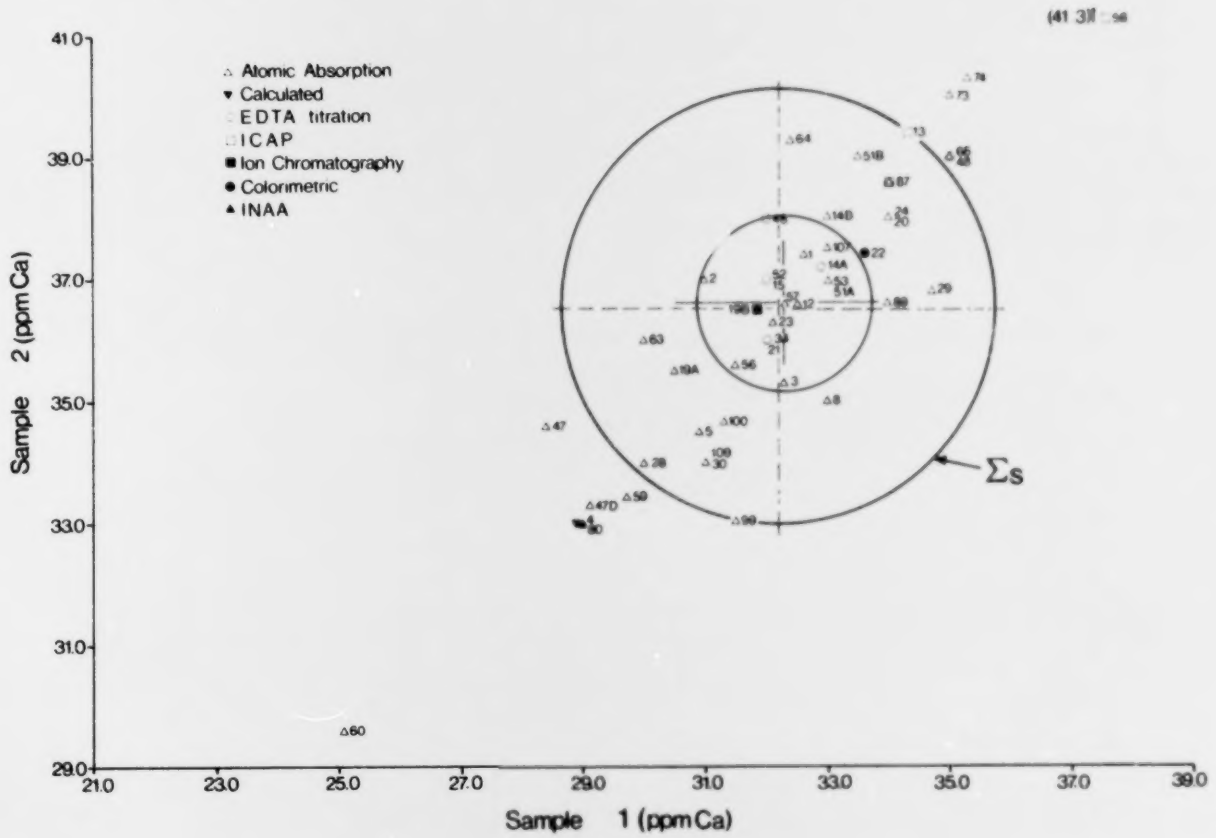

Figure 12. Calcium paired sample plot for samples 1 and 2.

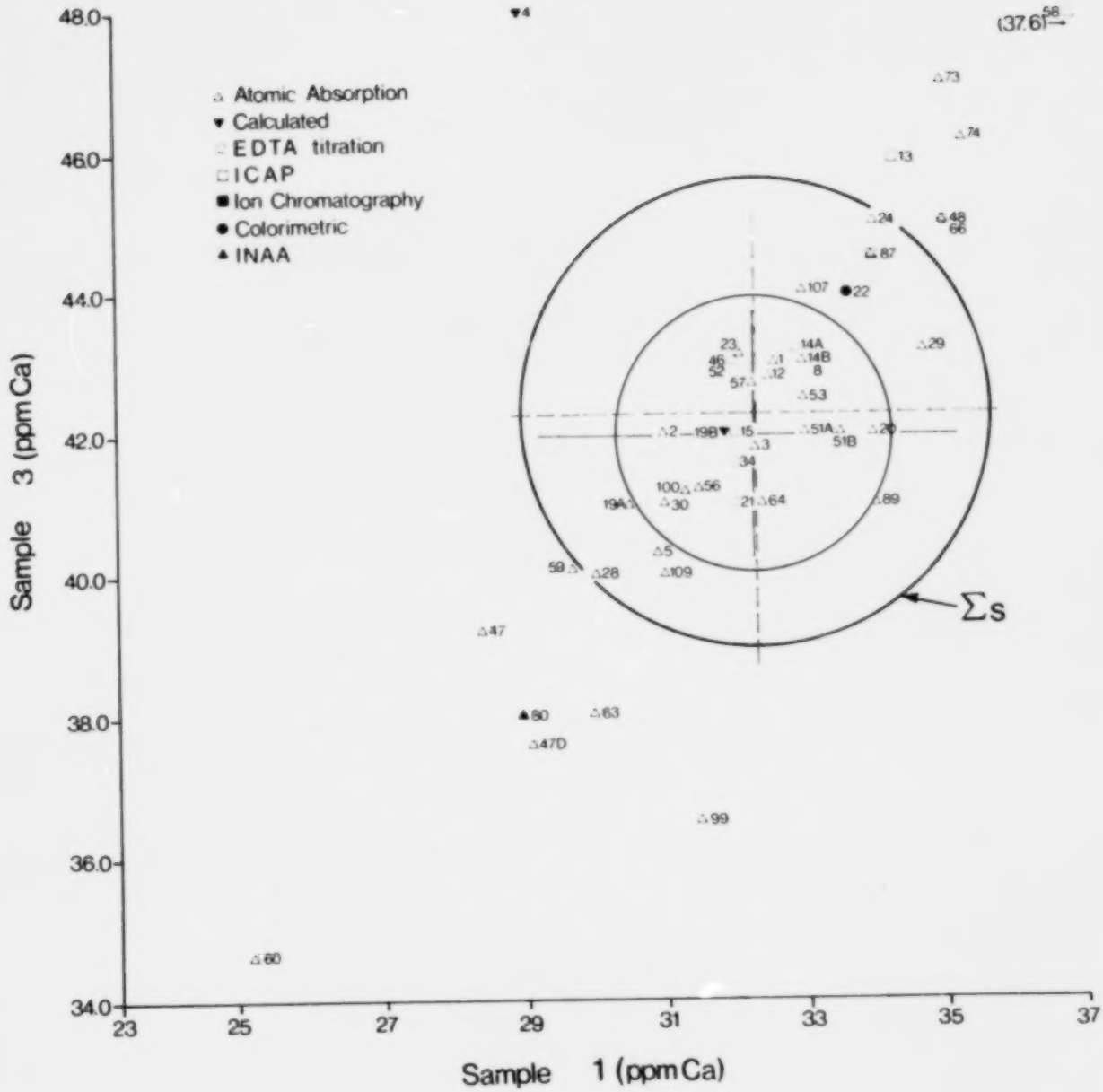

Figure 13. Calcium paired sample plot for samples 1 and 3.

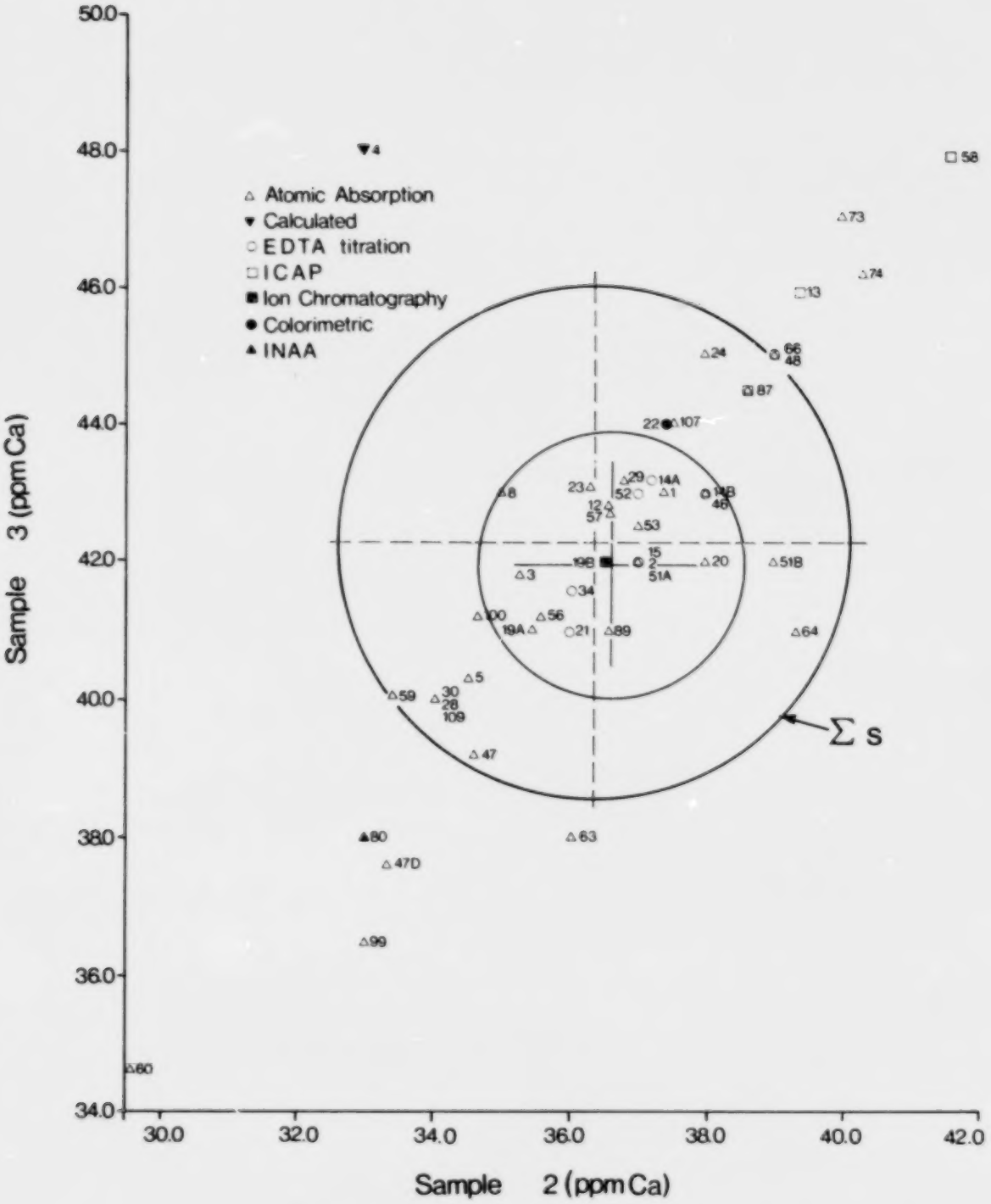

Figure 14. Calcium paired sample plot for samples 2 and 3.

Hardness

Table 22 presents all raw data along with the single sample suspect results (with "R" and/or underlining) and statistics (means, medians, S, percent C.V., mean errors and percent recoveries). The design values were calculated using the following formula: Total hardness ≡ 2.497 Ca (ppm) + 4.117 Mg (ppm). Table 23 summarizes the statistical results of individual samples.

The Youden paired sample treatment is illustrated in Figures 15 to 17 for samples 1, 2 and 3. The two types of circles defined earlier are shown in the figures. The general grouping of the points is seen here also straddling the imaginary 45° line, passing through quadrants I and III and practically by the intersection of means and medians, indicating the presence of systematic errors in the combined results plotted in each of the figures.

Laboratories 58, 13, 73 and 48 are in quadrant I outside the Σs circles, whereas Laboratories 59, 28, 80 and 47 are in quadrant III outside Σs circles. Except points 73 and 47, which represent EDTA titration, the rest of these points represent calculated values of total hardness.

Table 24 summarizes the results of the paired sample treatment, and Table 25, the ranking results. The evaluation summary is presented in Table 26.

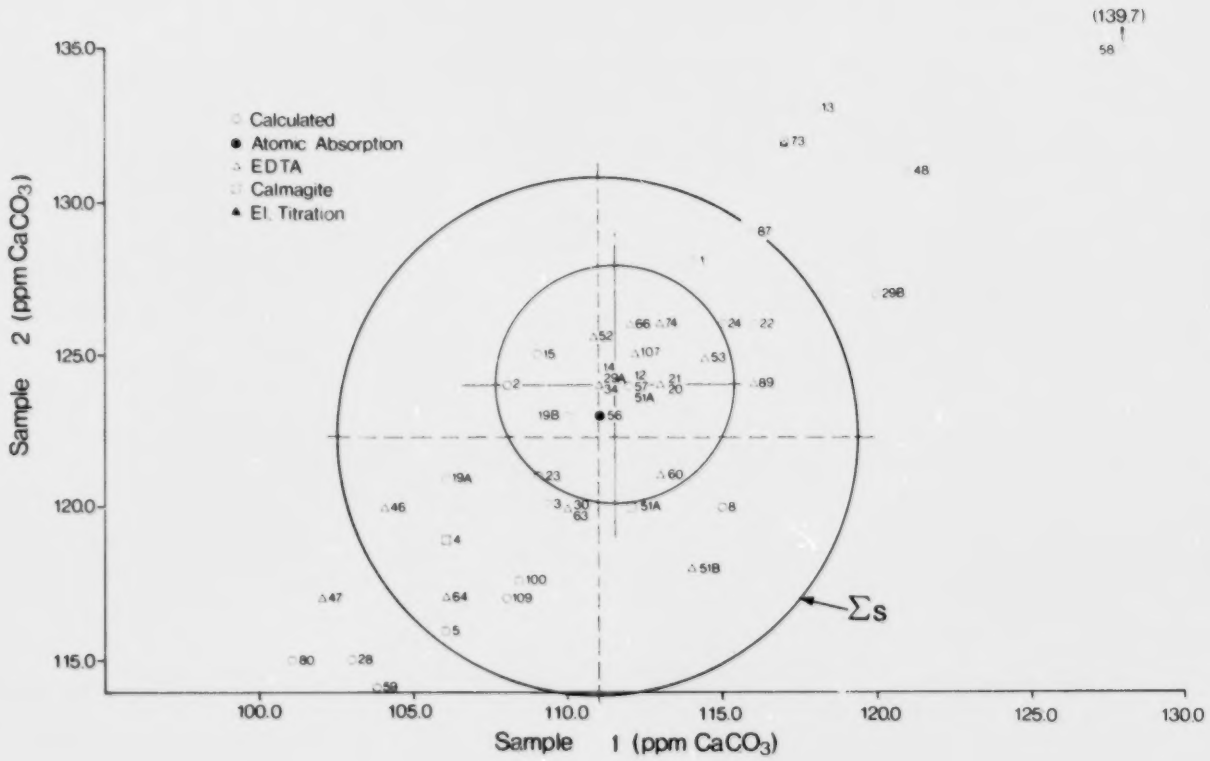

Figure 15. Total hardness paired sample plot for samples 1 and 2.

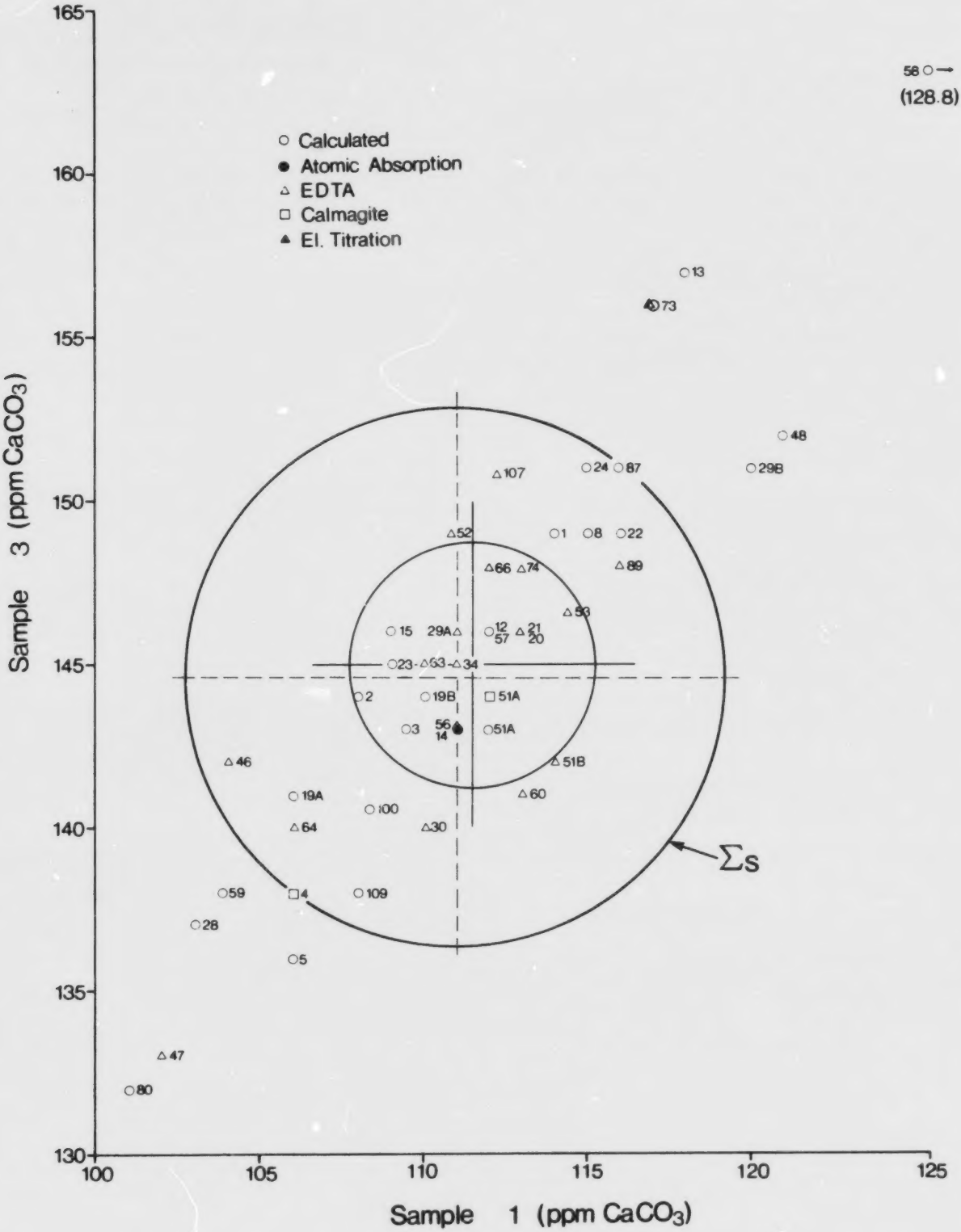

Figure 16. Total hardness paired sample plot for samples 1 and 3.

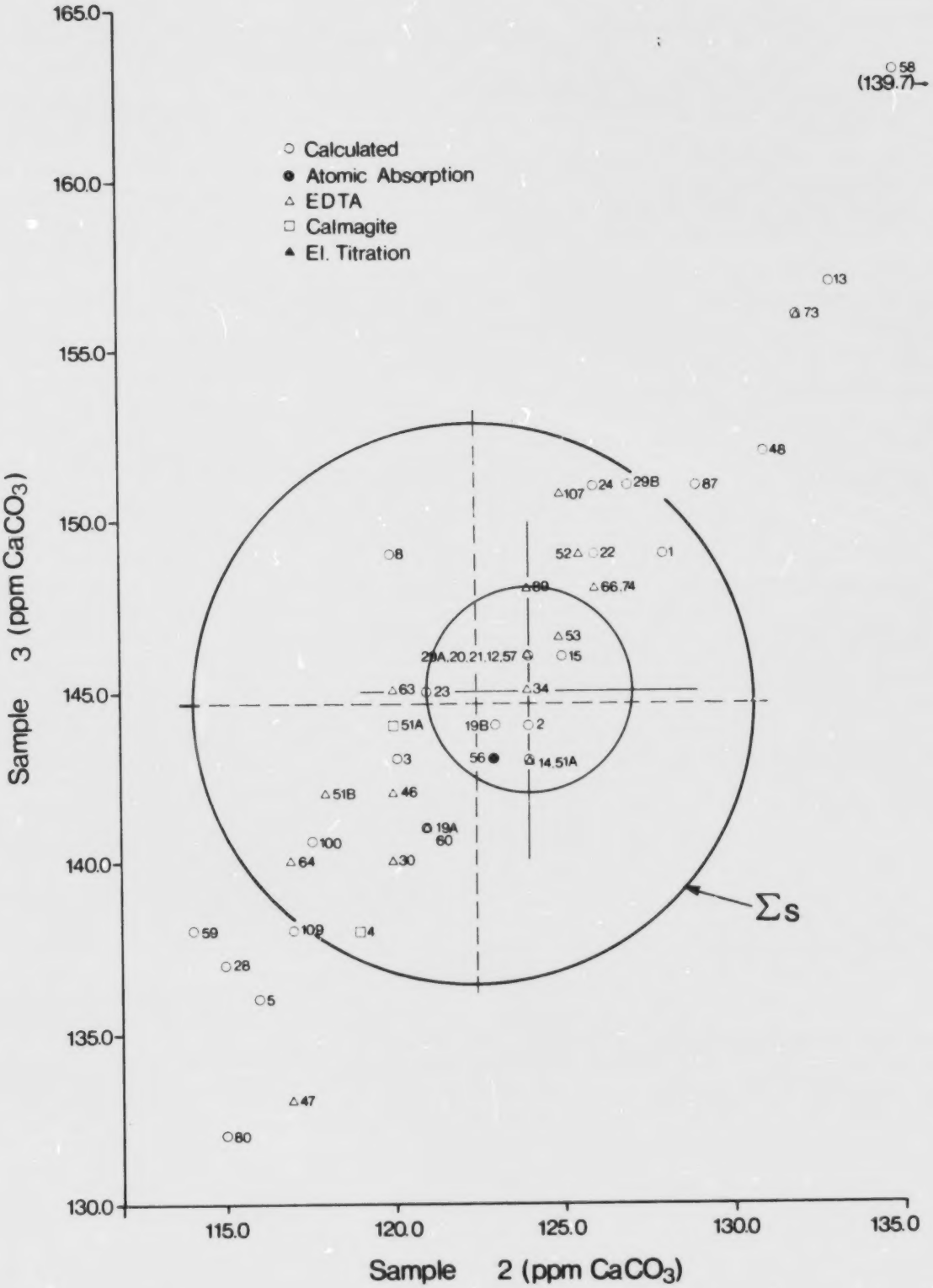

Figure 17. Total hardness paired sample plot for samples 2 and 3.

Summary of Laboratory Performance

For each of five constituents studied here, there are laboratories that performed quite well, as their results were not flagged at all by the many statistical outlying tests. If a laboratory performs 82 tests unflagged (six samples, five parameters, four different tests), it deserves to be congratulated. There are three such laboratories, Nos. 12, 14 and 51A (Table 27), which scored the perfect score of 5 out of 5. Other participants that performed quite well were Laboratories 3, 8, 20, 34, 53, 56 and 57, having been flagged for one parameter out of five. Table 27 gives the rest of unflagged frequency.

Table 27. Summary of Unflagged (U) Frequency

Laboratory No.	Na	K	Mg	Ca	Hardness	Σu
1	U	U				2
2			U	U		2
3	U		U	U	U	4
4		U				1
5	U	U				2
8		U	U	U	U	4
12	U	U	U	U	U	5
13	U					1
14	U	U	U	U	U	5
15						0
19			U	U	U	3
20	U	U		U	U	4
21				U	U	2
22	U	U		U	U	4
23				U	U	2
24		U	U		U	3
28						0
29A	U	U			U	3
29B	U	U				2
30		U	U		U	3
34		U		U	U	3
39	U					1
46		U				1
47	U	U	U			3
48						0
51A	U	U	U	U	U	5
51B		U	U			2
52				U	U	2
53		U	U	U	U	4
56	U		U	U	U	4
57		U	U	U	U	4
58						0
59			U			1
60					U	1
63						0
64			U			1
66	U				U	2
73	U		U			2
74	U					1
80						0
87		U	U			2
89			U	U		2
99	U					1
100		U	U			2
107	U		U		U	3
109	U		U			2

In this study, we have again observed the effectiveness of the Youden ranking technique (9). This technique is very useful in identifying the existence of systematic errors, but not so for random errors. On the other hand, the technique of flagging suspected high or low results is useful in identifying random errors. Thus these two techniques complement each other. If only one technique is used in data evaluation, misleading laboratory assessment and interpretation of data quality will likely occur. Our experience in this study provides yet another example of the correct choice of techniques for data evaluation to avoid misleading assessment on data quality and laboratory performance.

CONCLUSIONS

Some novel analytical methods were used by the participating laboratories in addition to conventional ones. The detailed data treatment seems to indicate that most methods are capable of giving precise and accurate results, but the determining factor is their application by individual participants.

Many participants performed very well. In particular, three laboratories, namely, Laboratories 12, 14 and 51A, were not flagged once by the various statistical tests. Laboratories 12 and 51A used atomic absorption spectrometry, whereas Laboratory 14 used flame photometry, atomic absorption and EDTA titration methods.

Ion chromatography was successfully used by Laboratory 19 for Mg and Ca analysis. It was the only laboratory that used IC for divalent cations. Laboratory 4 also successfully applied the IC system for monovalent cations.

The interlaboratory study was extremely beneficial because it demonstrated the following:

(a) Some laboratories need to reevaluate seriously their internal quality control practices (Table 27)
(b) The application of an analytical method, not the method itself, usually determines laboratory performance.

ACKNOWLEDGMENTS

We gratefully acknowledge the participation of the managers and analysts of the participating laboratories listed in the Appendix.

OTHER REPORT SERIES PUBLICATIONS ON INTERLABORATORY STUDIES

Traversy, W.J. and R.W. Wales. 1970. Interlaboratory quality control study No. 1: calcium, total hardness, sodium and potassium. *Report Series No. 12*, Inland Waters Branch, Department of the Environment, Ottawa.

Wales, R.W. and W.J. Traversy. 1972. Interlaboratory quality control study No. 2: total phosphate, organic nitrogen, nitrate nitrogen and organic carbon. *Report Series No. 19*, Inland Waters Branch, Department of Environment, Ottawa.

Wales, R.W. and D.J. McGirr. 1973. Interlaboratory quality control study No. 3: copper, chromium, lead, manganese and zinc. *Report Series No. 21*, Inland Waters Directorate, Department of the Environment, Burlington, Ontario.

McGirr, D.J. and R.W. Wales. 1973. Interlaboratory quality control study No. 4: arsenic, cadmium, cobalt, mercury and nickel. *Report Series No. 25*, Inland Waters Directorate, Department of the Environment, Burlington, Ontario.

Wales, R.W. and D.J. McGirr. 1973. Interlaboratory quality control study No. 5: chromium, iron, molybdenum and vanadium. *Report Series No. 26*, Inland Waters Directorate, Department of the Environment, Burlington, Ontario.

McGirr, D.J. 1974. Interlaboratory quality control study No. 6: specific conductance, pH, colour and residue. *Report Series No. 28*, Inland Waters Directorate, Department of the Environment, Burlington, Ontario.

McGirr, D.J. and R.W. Wales. 1974. Interlaboratory quality control study No. 7: major cations and anions. *Report Series No. 30*, Inland Waters Directorate, Department of the Environment, Burlington, Ontario.

McGirr, D.J. and R.W. Wales. 1975. Interlaboratory quality control study No. 9: copper, cadmium, aluminum, strontium and mercury. *Report Series No. 34*, Inland Waters Directorate, Department of the Environment, Burlington, Ontario.

McGirr, D.J. 1975. Interlaboratory quality control study No. 10: turbidity and filterable and nonfilterable residue. *Report Series No. 37*, Inland Waters Directorate, Department of the Environment, Burlington, Ontario.

McGirr, D.J. and J. Carron. Interlaboratory quality control study No. 11: boron, fluoride and silica. Inland Waters Directorate, Department of the Environment, Burlington, Ontario. Unpub. rep.

Carron, J.M. and K.I. Aspila. 1976. Interlaboratory quality control studies Nos. 12 and 13: aluminum, cadmium, chromium, cobalt, copper, lead, iron, manganese, nickel and zinc. *Report Series No. 44*, Inland Waters Directorate, Department of the Environment, Burlington, Ontario.

Carron, J.M. and K.I. Aspila. 1978. Interlaboratory quality control study No. 14. Major ions: calcium, magnesium, sodium, potassium, hardness, alkalinity, chloride, sulphate and nitrate. *Report Series No. 51*, Inland Waters Directorate, Fisheries and Environment Canada, Burlington, Ontario.

Aspila, K.I. and J.M. Carron. 1978. Interlaboratory quality control study No. 15: total phosphorus in natural waters. *Report Series No. 52*, Inland Waters Directorate, Fisheries and Environment Canada, Burlington, Ontario.

Aspila, K.I. and J.M. Carron. 1978. Interlaboratory quality control study No. 16: total mercury in natural waters. *Report Series No. 53*, Inland Waters Directorate, Fisheries and Environment Canada, Burlington, Ontario.

Aspila, K.I. and J.M. Carron. Interlaboratory quality control studies Nos. 17 and 20: PCBs in standards and sediment extracts. Inland Waters Directorate, Environment Canada, Burlington, Ontario. Unpub. rep.

Aspila, K.I. and J.M. Carron. 1979. Interlaboratory quality control study No. 18: total mercury in sediments. *Report Series No. 61*, Inland Waters Directorate, Environment Canada, Burlington, Ontario.

Aspila, K.I. and J.M. Carron. 1979. Interlaboratory quality control study No. 19: total mercury in water, low-level concentrations. *Report Series No. 62*, Inland Waters Directorate, Environment Canada, Burlington, Ontario.

Aspila, K.I. Interlaboratory quality control study No. 21: cobalt, copper, iron, nickel, lead and zinc in water. Inland Waters Directorate, Environment Canada, Burlington, Ontario. Unpub. rep.

Agemian, H. and A.S.Y. Chau. 1980. Interlaboratory quality control study No. 24: analysis of eight acid herbicides in natural fresh water. *Report Series No. 67*, Inland Waters Directorate, Environment Canada, Burlington, Ontario.

Lee, H.B. and A.S.Y. Chau. 1981. National interlaboratory quality control study No. 25: PCBs in wet sediments. *Report Series No. 71*, Inland Waters Directorate, Environment Canada, Burlington, Ontario.

Cheam, V. and K.I. Aspila. 1980. Interlaboratory quality control study No. 26: arsenic and selenium in water. *Report Series No. 68*, Inland Waters Directorate, Environment Canada, Burlington, Ontario.

Lee, H.B. and A.S.Y. Chau. 1981. National interlaboratory quality control study No. 27: PCBs in naturally contaminated dry sediments. *Report Series No. 72*, Inland Waters Directorate, Environment Canada, Burlington, Ontario.

INTERLABORATORY STUDIES IN PROGRESS

Aspila, K.I. Interlaboratory quality control study No. 22: mercury in analytical reference sediment WQB-1.

Aspila, K.I. Interlaboratory quality control study No. 23: metals in analytical reference sediment WQB-2.

Aspila, K.I. and Haig Agemian. National interlaboratory quality control study No. 28: arsenic and selenium in soils and sediments.

Cheam, V. and A.S.Y. Chau. National interlaboratory quality control study No. 30: chloride, sulphate, nitrate and nitrite, reactive silica, and fluoride in natural and spiked water samples.

Lee, H.B. and A.S.Y. Chau. National interlaboratory quality control study No. 31: analysis of PCBs in sediment extracts and standard solutions.

REFERENCES

1. Traversy, W.J. and R.W. Wales. 1970. Interlaboratory quality control study No. 1: calcium, total hardness, sodium and potassium. Rep. Ser. No. 12, Inland Waters Branch, Department of the Environment, Ottawa.

2. McGirr, D.J. and R.W. Wales. 1974. Interlaboratory quality control study No. 7: major cations and anions. Rep. Ser. No. 30, Inland Waters Directorate, Department of the Environment, Burlington, Ontario.

3. Caron, J.M. and K.I. Aspila. 1978. Interlaboratory quality control study No. 14. Major ions: calcium, magnesium, sodium, potassium, hardness, alkalinity, chloride, sulphate and nitrate. Rep. Ser. No. 51, Inland Waters Directorate, Fisheries and Environment Canada, Burlington, Ontario.

4. Cheam, V. and A.S.Y. Chau, 1982. Manual for the bimonthly inter-regional quality control studies. NWRI Manuscript No. 48-AMD-6-82-VC.

5. Greenberg, A.E., N. Moskowitz, B.R. Tamplin and J. Thomas. 1969. Chemical reference samples in water laboratories. J. Am. Water Works Assoc. 61: 599.

6. Greenberg. A.E. 1961. Use of reference samples in evaluating water laboratories. Public Health Rep. 76: 783.

7. Grubbs, F.E. 1969. Procedures for detecting outlying observations in samples. Technometrics, 11(1): 1.

8. Cheam, V. and K.I. Aspila. 1980. Interlaboratory quality control study No. 26: arsenic and selenium in water. Rep. Ser. No. 68, Inland Waters Directorate, Department of the Environment, Burlington, Ontario.

9. Youden, W.J. 1969. Ranking Laboratories by Round-robin Tests, Precision Measurement and Calibration, pp. 165-169. NBS Special Pub. 300, Vol. 1, U.S. GPO, Washington, D.C.

10. Youden, W.J. 1959. Graphical diagnosis of interlaboratory test results. Industrial Quality Control, 15: 24.

Tables 2 to 26

Table 2. Sodium Analytical Results*

Laboratory No.	Method	Detection limit	Sample results (mg/L) 1	2	3	4	5	6
1	Flame photometry	0.1	11.0	16.0	19.0	1.30	14.0	16.0
2	Flame photometry	0.1	12.0	16.5	19.0	1.90	14.50	16.50
3	Flame photometry		11.5	16.2	19.3	1.40	14.70	16.70
4A	Flame photometry	<1.0	13.0 R	19.0 R	20.0	2.00	16.00	18.00
4B	IC		12.8	15.9	17.6	1.40	15.10	17.00
5	Flame photometry	0.1	12.0	16.5	19.4	1.30	15.00	17.00
8	Atomic absorption	10.0	12.0	18.0 R	20.0	<10.00	18.00	20.00 R
12	Atomic absorption	0.1	10.9	15.3	17.9	1.25	13.70	15.60
13	ICAP	0.030	11.2	15.9	19.2	1.22	14.50	16.10
14A	Flame photometry	0.2	11.7	16.3	19.9	1.30	14.90	16.60
14B	Flame photometry	0.2	11.7	16.4	19.6	1.30	14.80	16.60
15	Atomic absorption	0.1	11.4	15.6	18.3	1.00 R	13.50	
19	Flame photometry	0.1	11.1	15.5	18.6	1.20	13.50	16.20
20	Atomic absorption	0.1	12.0	16.5	19.0	1.20	15.0	16.50
22	Flame photometry	<0.5	11.2	15.6	18.4	1.10	14.40	16.20
23	Flame photometry	0.1	11.0	14.3	17.5	1.30	11.50 R	15.30
24	Atomic absorption	1.0	10.0	15.0	17.0	1.00 R	13.0	14.0 R
28	Atomic absorption	0.5	11.0	15.0	18.0	1.00 R	13.0	16.0
29	Flame photometry		11.9	15.9	18.6	1.20	14.70	16.20
30	Atomic absorption	0.05	11.0	16.0	19.0	1.60	15.0	16.0
34	Atomic absorption	0.5	11.0	15.0	18.0	1.30	14.0	15.0
39	Flame emission		12.0	16.0	19.0	1.20	15.0	17.0
46	Atomic absorption	1.0	13.0 R	17.0	21.0 R	2.0	16.0	17.0
47	Atomic absorption	0.002	11.3	16.1	18.5	1.20	14.30	16.50
47D	Atomic absorption	0.002	11.1	16.2	19.1	1.18	15.00	18.50
48	Atomic absorption	<0.1	12.0	17.0	9.4 R	1.40	17.0	17.0
51A	Atomic absorption	0.1	12.0	16.0	19.0	1.20	15.0	16.0
51B	Atomic absorption	0.1	11.5	15.2	19.0	0.90 R	14.50	16.50
52	Flame emission	0.005	13.2 R	18.0 R	20.0	2.10 R	15.50	18.0
53	Atomic absorption	0.1	10.6	14.3	16.5	1.30	13.30	16.20
56	Atomic absorption	1.0	12.2	16.9	19.9	1.30	15.40	17.10
57	Flame emission	0.2	12.7	16.9	19.9	1.40	14.90	16.80
58	ICAP	0.1	12.7	17.1	20.2	1.40	16.40	19.10
59	Atomic absorption	0.05	10.4	14.25 R	17.55	1.11	13.05	14.65
60	IC	0.05	11.1	17.6	21.0 R	1.34	18.00	18.40
63	Flame photometry	0.05	9.4 R	15.0	20.0	1.00 R	13.0	16.0
64	Atomic absorption	<0.01	11.6	16.0	20.5 R	1.70	14.00	16.40
66	Flame photometry	0.1	12.0	16.0	20.0	1.50	15.0	17.0
73	Atomic absorption	0.1	11.5	16.1	19.0	1.22	14.70	16.50
74	Atomic absorption	0.02	10.7	15.0	17.9	1.20	13.70	16.20
80	INAA	0.5	9.8 R	13.0 R	14.9	1.30	12.10 R	13.20 R
87	ICAP/atomic absorption	0.1	10.6	14.5	17.7	1.10	13.50	15.10
89	Flame photometry	0.1	10.5	14.4	17.0	1.00 R	13.20	15.40
99	Flame emission	0.01	11.7	15.9	18.8	1.50	14.60	16.20
100	Atomic absorption		10.23	14.46	17.48	1.19	13.63	15.11
107	Flame photometry	0.01	11.6	15.6	17.8	1.20	14.50	16.30
109	Atomic absorption	0.1	11.1	15.4	18.7	1.10	14.10	16.20
Design values (mg/L)†			11.9	16.4	19.3	1.27	15.03	16.9
Median values (mg/L)			11.5	16.0	19.0	1.275	14.5	16.35
$\bar{x}$, Mean values (mg/L)			11.42	15.77	18.92	1.23	14.42	16.36
S.D., Standard deviation (mg/L)			0.66	0.84	1.02	0.13	0.86	0.68
C.V., Coefficient of variation (%)			5.78	5.33	5.40	10.57	5.96	4.16
Mean error (mg/L)			0.48	0.63	0.38	0.04	0.61	0.54
Relative mean error (%)			4.0	3.8	2.0	3.1	4.0	3.2
Recovery (%)			96	96	98	97	96	97

*Results with a flag R and underlined were determined to be suspect by Grubbs and 2S procedures, respectively.

†Values for samples 1, 2, 3, 5 and 6 were calculated from estimated volume and amounts of chemicals added. The value for sample 4 is an average value of several in-house analyses.

IC – Ion chromatography.
ICAP – Inductively coupled argon plasma.
INAA – Instrumental neutron activation analysis.

Table 3. Summary of Suspect Sodium Results by Single Sample Treatment

Laboratory No.	Sample	Value	Rejection
2	4	1.9	2S, –
4A	1	13.0	2S, Grubbs
4A	2	19.0	2S, Grubbs
4A	4	2.0	2S, –
8	2	18.0	2S, Grubbs
8	5	18.0	2S, –
8	6	20.0	2S, Grubbs
15	4	1.0	–, Grubbs
23	5	11.5	2S, Grubbs
24	4	1.0	–, Grubbs
24	6	14.0	2S, Grubbs
28	4	1.0	–, Grubbs
30	4	1.6	2S, –
46	1	13.0	2S, Grubbs
46	3	21.0	–, Grubbs
46	4	2.0	2S, –
47D	6	18.5	2S, –
48	3	9.4	2S, Grubbs
48	5	17.0	2S, –
51B	4	0.9	2S, Grubbs
52	1	13.2	2S, Grubbs
52	2	18.0	2S, Grubbs
52	4	2.1	2S, Grubbs
53	3	16.5	2S, –
58	6	19.1	2S, –
59	2	14.25	–, Grubbs
59	6	14.65	2S, –
60	3	21.0	–, Grubbs
60	5	18.0	2S, –
60	6	18.4	2S, –
63	1	9.4	2S, Grubbs
63	4	1.0	–, Grubbs
64	3	20.5	–, Grubbs
64	4	1.7	2S, –
80	1	9.8	2S, Grubbs
80	2	13.0	2S, Grubbs
80	3	14.9	2S, –
80	5	12.1	2S, Grubbs
80	6	13.2	2S, Grubbs
89	4	1.0	–, Grubbs

Table 4. Summary of Suspect Sodium Results by Paired Sample Treatment

Laboratory No.	Number of paired results outside the circles	
	Greenberg *et al.* (5)*	S.D. sum (8)
4A	4 out of 4	4 out of 4
4B	2	1
8	3	3
12	1	0
23	3	1
24	4	4
28	2	0
34	2	0
46	4	3
47D	1	1
48	4	3
52	4	4
53	3	3
56	2	0
57	1	1
58	4	3
59	4	2
60	4	4
63	3	2
64	1	0
74	1	0
80	4	4
87	4	0
89	4	3
100	4	2

*Throughout the study, circles of radius are considered 2 Sg rather than 2.448 Sg.

Table 5. Sodium Ranking Results

Laboratory No.	Total rank	Average rank	No. of samples ranked	Summary of flagging*	Bias	Method
24	27.50	4.583	6	VLVLVLVL	Low	Atomic absorption
59	34.00	5.667	6	LVLLLVL	Low	Atomic absorption
89	34.50	5.750	6	LVLVLL	Low	Flame photometry
80	36.00	6.000	6	VLVLVLVLVL	Low	INAA
100	46.00	7.667	6	VLLLL		Atomic absorption
87	47.50	7.917	6	LLLLL		ICAP/atomic absorption
28	57.50	9.583	6	VL		Atomic absorption
23	59.50	9.917	6	VLLVL		Flame photometry
53	69.00	11.500	6	LVLVLL		Atomic absorption
63	72.00	12.000	6	VLVL		Flame photometry
74	80.50	13.417	6			Atomic absorption
12	82.00	13.667	6			Atomic absorption
15	71.00	14.200	5	L		Atomic absorption
34	85.50	14.250	6	L		Atomic absorption
19	98.50	16.417	6	L		Flame photometry
109	98.50	16.417	6			Atomic absorption
22	102.50	17.083	6			Flame photometry
51B	115.00	19.167	6			Atomic absorption
107	118.50	19.750	6			Flame photometry
1	122.00	20.333	6			Cadmium red
47	133.00	22.167	6			Atomic absorption
13	133.00	22.167	6			ICAP
29	135.50	22.583	6			Flame photometry
51A	153.00	25.500	6			Atomic absorption
30	154.00	25.667	6			Atomic absorption
99	157.00	26.167	6			Flame emission
73	157.50	26.250	6			Atomic absorption
47D	171.00	28.500	6	VH		Atomic absorption
39	177.50	29.583	6			Flame emission
20	178.50	29.750	6			Atomic absorption
64	181.00	30.167	6	H		Atomic absorption
3	185.50	30.917	6			Flame photometry
4B	186.00	31.000	6	VHL		IC
14B	187.50	31.250	6			Flame photometry
14A	190.00	31.667	6			Flame photometry
2	192.50	32.083	6	H		Flame photometry
48	196.50	32.750	6	VLVH		Atomic absorption
5	207.00	34.500	6			Flame photometry
66	215.00	35.833	6			Flame photometry
57	218.50	36.417	6	H		Flame emission
56	225.50	37.583	6			Atomic absorption
60	230.50	38.417	6	VHVHVHVH		IC
58	254.50	42.417	6	HHVHVH	High	ICAP
46	257.00	42.833	6	VHVHHVH	High	Atomic absorption
8	215.50	43.100	5	VHVHVH	High	Atomic absorption
4A	262.00	43.667	6	VHVHHVHVH	High	Flame photometry
52	262.00	43.667	6	VHVHVHHVH	High	Flame emission

*L – One low result; VL – One very low result; H – One high result; VH – One very high result.

INAA – Instrumental neutron activation analysis.
ICAP – Inductively coupled argon plasma.
IC – Ion chromatography.

Note: Overall average rank is 23.836.

Table 6. Evaluation Summary of Sodium Results*

Laboratory No.	2S	Grubbs	Paired results S.D. sum	Rank L/H	Rank VL/VH
2	1			1	
4A	3	2	4	1	4
4B			1	1	1
8	3	2	3		3
15		1		1	
19				1	
23	1	1	1	1	2
24	1	2	4		4
28		1			1
30	1				
34				1	
46	2	2	3	1	3
47D	1		1		1
48	2	1	3		2
51B	1	1			
52	3	3	4	1	4
53	1		3	2	2
57			1	1	
58	1		3	2	2
59	1	1	2	3	2
60	2	1	4		4
63	1	2	2		2
64	1	1		1	
80	5	4	4		5
87				5	
89		1	3	2	2
100			2	3	1

*Laboratories Nos. 1, 3, 5, 12, 13, 14A, 14B, 20, 22, 29, 39, 47, 51A, 56, 66, 73, 74, 99, 107 and 109 are unflagged, having produced no suspect results by procedures of 2S, Grubbs, standard deviation sum or ranking.

Table 7. Potassium Analytical Results*

Laboratory No.	Method	Detection limit	Sample results (mg/L) 1	2	3	4	5	6
1	Flame photometry	0.1	1.0	1.0	0.90	0.50	1.50	6.90
2	Flame photometry	0.1	1.00	1.00	0.90	0.30 R	1.20	7.00
3	Flame photometry		1.00	0.96	0.85	0.49	1.40	2.60 R
4A	Flame photometry	0.2	1.00	1.10	0.90	0.50	1.40	6.80
4B	IC		1.10	0.90	0.80	0.50	1.50	6.90
5	Flame photometry	0.1	0.90	0.90	0.80	0.50	1.40	7.00
8	Atomic absorption	2.0	<2.00	<2.00	<2.00	<2.00	<2.00	7.30
12	Atomic absorption	0.01	1.12	1.11	1.02	0.62	1.53	7.37
13	Flame emission	0.010	0.872	0.879	0.802	0.436	1.26	6.02
14A	Flame photometry	0.2	1.00	1.00	0.90	0.60	1.40	7.00
14B	Flame photometry	0.2	0.90	0.90	0.80	0.50	1.30	6.90
15	Atomic absorption	0.1	5.80 R	4.20 R	4.40	2.00 R	5.80 R	
19	Flame photometry	0.01	0.86 R	0.91	0.73	0.30 R	1.30	6.30
20	Atomic absorption	0.1	1.00	1.00	0.90	0.50	1.50	7.0
22	Flame photometry	<0.05	0.98	1.01	0.94	0.47	1.52	6.35
23	Atomic absorption	0.1	1.30	0.90	0.60 R	0.40	1.50	7.10
24	Atomic absorption	1.0	1.00	1.00	0.80	0.60	1.50	7.20
29	Flame photometry		1.00	1.00	0.88	0.58	1.50	7.60
30	Atomic absorption	0.5	1.10	1.10	1.00	0.60	1.50	7.40
34	Atomic absorption	0.3	1.00	1.10	0.97	0.51	1.60	7.30
46	Atomic absorption	1.0	1.00	1.10	1.00	0.50	1.50	7.40
47	Atomic absorption	0.002	1.06	1.04	0.94	0.39	1.57	6.95
48	Atomic absorption	0.1	1.00	1.00	0.90	0.60	1.50	5.00
51A	Atomic absorption	0.1	1.10	1.10	0.90	0.60	1.50	7.10
51B	Atomic absorption	0.1	1.00	1.00	0.90	0.50	1.50	6.40
52	Flame emission	0.03	2.20	2.00	2.00	0.88	2.70	10.00 R
53	Atomic absorption	0.1	1.00	1.00	0.90	0.40	1.60	6.90
56	Atomic absorption	0.1	1.26	1.27	1.14	0.63	1.91	8.20
57	Flame emission	0.2	1.00	1.00	0.90	0.50	1.50	7.00
58	ICAP	0.1	1.00	1.20	0.80	0.10 R	1.10 R	7.30
59	Atomic absorption	0.05	0.89	0.87 R	0.76	0.41	1.33	6.46
60	IC	0.1	1.60	1.48	5.12 R	0.83	2.03	8.25
63	Flame photometry	0.1	1.40	1.20	1.20	0.60	1.40	6.00
64	Atomic absorption	<0.01	1.10	1.10	1.20	0.60	1.30	7.80
66	Flame photometry	0.1	0.90	0.90	0.80	0.90	1.30	6.60
73	Atomic absorption	0.5	1.10	1.10	1.00	0.80	1.60	7.70
74	Atomic absorption	0.10	1.60	1.67	1.52	0.62	2.35	9.80 R
87	Flame emission	0.01	0.90	0.90	0.80	0.44	1.36	6.55
89	Flame photometry	0.1	1.40	1.40	1.50	0.70	2.00	7.50
99	Flame emission	0.01	0.55 R	0.55 R	0.50 R	0.30 R	0.80 R	3.65
100	Atomic absorption	0.01	0.92	0.92	0.82	0.42	1.42	6.40
107	Atomic absorption	0.05	1.20	1.00	0.90	0.60	1.50	7.20
Design values (mg/L)†			0.99	0.99	0.874	0.52	1.508	7.11
Median values (mg/L)			1.0	1.0	0.90	0.50	1.5	7.0
$\bar{x}$, Mean values (mg/L)			1.05	1.04	0.88	0.52	1.48	7.00
S.D., Standard deviation (mg/L)			0.20	0.14	0.14	0.12	0.19	0.50
C.V., Coefficient of variation (%)			19.05	13.46	15.91	23.08	12.84	7.14
Mean error (mg/L)			0.06	0.05	0.006	0	0.028	0.11
Relative mean error (%)			6.1	5.1	0.6	0	1.8	1.5
Recovery (%)			106	105	100	100	98	98

*Results with a flag R and underlined were determined to be suspect by Grubbs and 2S procedures, respectively.
†Values for samples 1, 2, 3, 5 and 6 were calculated from estimated volume and amounts of chemicals added. The value for sample 4 is an average value of several in-house analyses.

IC – Ion chromatography.
ICAP – Inductively coupled argon plasma.

Table 8. Summary of Suspect Potassium Results by Single Sample Treatment

Laboratory No.	Sample	Value	Rejection
2	4	0.3	–, Grubbs
3	6	2.6	2S, Grubbs
15	1	5.8	2S, Grubbs
15	2	4.2	2S, Grubbs
15	3	4.4	2S, –
15	4	2.0	2S, Grubbs
15	5	5.8	2S, Grubbs
19	1	0.86	–, Grubbs
19	4	0.3	–, Grubbs
23	3	0.6	–, Grubbs
48	6	5.0	2S, –
52	1	2.2	2S, –
52	2	2.0	2S, –
52	3	2.0	2S, –
52	4	0.88	2S, –
52	5	2.7	2S, –
52	6	10.0	2S, Grubbs
58	4	0.1	2S, Grubbs
58	5	1.1	–, Grubbs
59	2	0.87	–, Grubbs
60	3	5.12	2S, Grubbs
60	6	8.25	2S, –
66	4	0.9	2S, –
74	2	1.67	2S, –
74	3	1.52	2S, –
74	5	2.35	2S, –
74	6	9.8	2S, Grubbs
89	3	1.5	2S, –
99	1	0.55	–, Grubbs
99	2	0.55	2S, Grubbs
99	3	0.50	–, Grubbs
99	4	0.30	–, Grubbs
99	5	0.8	2S, Grubbs
99	6	3.65	2S, –

Table 9. Summary of Suspect Potassium Results by Paired Sample Treatment

Laboratory No.	Number of paired results outside the circles	
	Greenberg *et al.* (5)*	S.D. sum (8)
15	3 out of 3	3 out of 3
23	2	1
52	3	3
56	2	0
60	3	3
63	3	2
64	1	0
74	3	3
89	3	3
99	3	3

*Throughout the study, circles of radius are considered 2 Sg rather than 2.448 Sg.

Table 10. Potassium Ranking Results

Laboratory No.	Total rank	Average rank	No. of samples ranked	Summary of flagging*	Bias	Method
99	9.00	1.500	6	VLVLVLLVLVL	Low	Flame emission
19	30.50	5.083	6	LL	Low	Flame photometry
59	37.00	6.167	6		Low	Atomic absorption
13	37.00	6.167	6	LL	Low	Flame emission
87	53.00	8.833	6			Flame emission
14B	61.00	10.167	6			Flame photometry
100	66.50	11.083	6			Atomic absorption
3	71.00	11.833	6	VL		Flame photometry
5	73.00	12.167	6			Flame photometry
66	79.50	13.250	6	VH		Flame photometry
2	84.00	14.000	6	LL		Flame photometry
58	92.50	15.417	6	HVLVL		ICAP
23	97.50	16.250	6	VHVL		Atomic absorption
4B	100.00	16.667	6			IC
51B	106.50	17.750	6			Atomic absorption
22	110.50	18.417	6			Flame photometry
48	111.50	18.583	6	VL		Atomic absorption
4A	112.00	18.667	6			Flame photometry
53	113.00	18.833	6			Atomic absorption
1	113.50	18.917	6			Cadmium red
20	119.00	19.833	6			Atomic absorption
57	119.00	19.833	6			Flame emission
14A	119.50	19.917	6			Flame photometry
24	122.00	20.333	6			Atomic absorption
29	133.00	22.167	6			Flame photometry
47	133.50	22.250	6			Atomic absorption
107	150.00	25.000	6	H		Atomic absorption
46	151.50	25.250	6			Atomic absorption
63	152.00	25.333	6			Flame photometry
51A	155.00	25.833	6	VHHVHL		Atomic absorption
34	162.00	27.000	6			Atomic absorption
64	165.50	27.583	6	VHH		Atomic absorption
30	173.00	28.833	6			Atomic absorption
8	29.00	29.000	1			Atomic absorption
12	193.50	32.250	6			Atomic absorption
73	196.00	32.667	6	VH		Atomic absorption
56	213.00	35.500	6	VHVHVHVHVH		Atomic absorption
89	217.50	36.250	6	VHVHVHHVH		Flame photometry
74	228.00	38.000	6	VHVHVHVHVH	High	Atomic absorption
60	232.50	38.750	6	VHVHVHVHVHVH	High	IC
52	239.00	39.833	6	VHVHVHVHVHVH	High	Flame emission
15	204.00	40.800	5	VHVHVHVHVH	High	Atomic absorption

*L – One low result; VL – One very low result; H – One high result; VH – One very high result.

ICAP – Inductively coupled argon plasma.
IC – Ion chromatography.

Note: Overall average rank is 21.000.

Table 11. Evaluation Summary of Potassium Results*

Laboratory No.	2S	Grubbs	Paired results S.D. sum	Rank	
				L/H	VL/VH
2		1		2	
3	1	1			1
13				2	
15	5	4	3		5
19		2		2	
23		1	2		2
48	1				1
52	6	1	3		6
56			1		5
58	1	2		1	2
59		1			
60	2	1	3		6
63			3	2	2
64			1	1	1
66	1				1
73					1
74	4	1	3		5
89	1		3	1	4
99	3	5	3	1	5
107				1	

*Laboratories Nos. 1, 4A, 4B, 5, 8, 12, 14A, 14B, 20, 22, 24, 29. 30, 34, 46, 47, 51A, 51B, 53, 57, 87 and 100 are unflagged, having produced no suspect results by procedures of 2S, Grubbs, standard deviation sum or ranking.

Table 12. Magnesium Analytical Results*

Laboratory No.	Method	Detection limit	Sample results (mg/L)					
			1	2	3	4	5	6
1	Atomic absorption	0.1	7.80	8.30	10.0	3.30	10.50	16.20
2	Atomic absorption	0.1	7.50	7.70	9.50	2.60	9.50	15.0
3	Atomic absorption		6.99	7.77	9.38	2.61	9.30	15.33
4	Atomic absorption	1.0	8.00	9.00 R	10.00	3.00	11.00	15.00
5	Atomic absorption	<0.02	6.90	7.20	8.70 R	2.50 R	9.30	14.50
8	Atomic absorption	5.0	8.0	8.0	10.0	2.80	10.0	15.0
12	Atomic absorption	0.01	7.48	7.96	9.60	2.74	10.20	15.50
13	ICAP	0.025	7.89	8.45	10.30	3.00	10.80	16.50
14	Atomic absorption	0.001	7.50	7.90	9.20	2.60	10.0	16.0
15	EDTA titration	1.0	7.0	8.0	10.0	3.0	11.0	15.0
19A	Atomic absorption	0.01	7.30	7.80	9.40	2.70	9.40	14.80
19B	IC		7.30	7.80	9.40	2.70	10.20	15.90
20	Atomic absorption	0.1	7.10	7.50	9.00	2.60	9.50	14.0 R
21	Calculated		8.20 R	8.20	10.50	3.10	11.0	16.30
22	Colorimetric	<0.1	7.40	7.70	9.40	2.90	9.90	14.40 R
23	Atomic absorption	0.1	7.10	7.40	9.00	2.60	10.90	15.40
24	Atomic absorption	0.2	7.30	7.50	9.50	2.80	10.0	15.0
28	Atomic absorption	0.5	6.80	7.30	9.00	2.80	9.90	15.0
29	Atomic absorption		8.10	8.60	10.50	3.00	11.10	16.70
30	Atomic absorption	0.1	7.00	7.20	9.00	2.80	9.40	15.0
34	Calculated	1.0	7.40	8.20	9.80	2.50 R	11.0	16.0
46	Calculated	2.0	6.80	7.80	8.80	3.90 R	9.70	14.0 R
47	Atomic absorption	0.001	7.65	8.20	9.75	2.84	10.50	15.20
48	Atomic absorption	0.1	8.20 R	8.20	9.70	3.00	10.0	20.0 R
51A	Atomic absorption	0.1	7.20	7.60	9.20	2.70	9.80	15.0
51B	Atomic absorption	0.2	7.00	7.50	9.00	2.80	9.20	15.00
52	Calculated	5.0	7.50	7.80	10.50	2.20R	10.00	15.00
53	Atomic absorption	0.1	7.80	8.30	9.50	3.00	10.20	15.90
56	Atomic absorption	1.0	7.90	8.30	9.80	2.90	10.30	15.30
57	Atomic absorption	0.2	7.50	8.00	9.60	2.80	10.30	15.90
58	ICAP	0.1	8.50 R	8.70 R	10.60 R	3.10	11.60 R	17.90
59	Atomic absorption	0.02	7.21	7.46	9.24	2.62	9.68	14.50
60	Atomic absorption	0.01	7.97	8.31	11.00 R	3.14	11.90 R	18.80
63	Atomic absorption	0.02	7.00	7.60	9.40	2.80	9.80	17.0
64	Atomic absorption	0.01	7.10	7.80	9.40	2.60	10.20	15.10
66	Calculated	0.1	5.80 R	6.80 R	8.70 R	1.00 W	8.30	15.0
73	Atomic absorption	0.1	7.30	7.75	9.40	2.80	10.00	15.20
74	Atomic absorption	0.005	6.70 R	7.00 R	8.60 R	2.50 R	9.40	14.70
80	INAA	1.0	7.0	8.0	9.0	3.0	8.0	15.0
87	ICAP/atomic absorption	0.001	7.62	8.05	9.81	2.84	10.40	15.80
89	Atomic absorption	0.1	7.90	8.10	9.50	2.70	10.00	14.50
99	Atomic absorption	0.02	7.00	8.00	9.50	3.80	9.50	15.00
100	Atomic absorption	0.01	7.34	7.55	9.15	2.62	9.71	14.98
107	Atomic absorption	0.01	7.40	7.60	9.40	2.80	10.20	16.20
109	Atomic absorption	0.1	7.40	7.70	9.30	2.60	9.80	15.20
Design values (mg/L)†			7.5	7.9	9.5	2.63	10.09	15.5
Median values (mg/L)			7.4	7.8	9.4	2.8	10.0	15.1
$\bar{x}$, Mean values (mg/L)			7.41	7.86	9.48	2.79	10.06	15.21
S.D., Standard deviation (mg/L)			0.41	0.34	0.48	0.18	0.53	0.60
C.V., Coefficient of variation (%)			5.53	4.32	5.06	6.45	5.27	3.94
Mean error (mg/L)			0.09	0.04	0.02	0.16	0.03	0.29
Relative mean error (%)			1.2	0.5	0.2	6.1	3.0	1.9
Recovery (%)			99	99	100	106	100	98

*Results with a flag R and underlined were determined to be suspect by Grubbs and 2S procedures, respectively. A W code is used with a reported result to indicate no possible measurement owing to the lack of response of the instrument to the sample.

†Values for samples 1, 2, 3, 5 and 6 were calculated from estimated volume and amounts of chemicals added. The value for sample 4 is an average value of several in-house analyses.

ICAP – Inductively coupled argon plasma.
IC – Ion chromatography.
INAA – Instrumental neutron activation analysis.

Table 13. Summary of Suspect Magnesium Results by Single Sample Treatment

Laboratory No.	Sample	Value	Rejection
1	4	3.3	2S, –
4	2	9.0	2S, Grubbs
5	3	8.7	–, Grubbs
5	4	2.5	–, Grubbs
20	6	14.0	–, Grubbs
21	1	8.2	–, Grubbs
22	6	14.4	–, Grubbs
29	6	16.7	2S, –
34	4	2.5	–, Grubbs
46	4	3.9	2S, Grubbs
46	6	14.0	–, Grubbs
48	1	8.2	–, Grubbs
48	6	20.0	2S, Grubbs
52	4	2.2	2S, Grubbs
58	1	8.5	2S, Grubbs
58	2	8.7	2S, Grubbs
58	3	10.6	2S, Grubbs
58	5	11.6	2S, Grubbs
58	6	17.9	2S, –
60	3	11.0	2S, Grubbs
60	5	11.9	2S, Grubbs
60	6	18.8	2S, –
63	6	17.0	2S, –
66	1	5.8	2S, Grubbs
66	2	6.8	2S, Grubbs
66	3	8.7	–, Grubbs
66	5	8.3	2S, –
74	1	6.7	–, Grubbs
74	2	7.0	2S, Grubbs
74	3	8.6	–, Grubbs
74	4	2.5	–, Grubbs
80	5	8.0	2S, –
99	4	3.8	2S, –

Table 14. Summary of Suspect Magnesium Results by Paired Sample Treatment

Laboratory No.	Number of paired results outside the circles	
	Greenberg *et al.* (5)*	S.D. sum (8)
1	4 out of 4	0 out of 4
4	3	2
5	3	3
8	3	0
13	4	3
15	2	0
20	3	1
21	4	4
23	3	0
28	3	1
29	4	4
30	3	0
34	3	0
46	2	1
47	2	0
48	4	2
51B	2	0
52	2	2
53	2	0
56	3	0
58	4	4
60	4	3
63	1	1
66	4	4
74	3	3
87	3	0
89	2	0
109	1	0

*Throughout the study, circles of radius are considered 2 Sg rather than 2.448 Sg.

Table 15. Magnesium Ranking Results

Laboratory No.	Total rank	Average rank	No. of samples ranked	Summary of flagging*	Bias	Method
74	23.00	3.833	6	L	Low	Atomic absorption
66	23.50	3.917	6	VLLVLVL	Low	Calculated
5	24.50	4.083	6		Low	Atomic absorption
20	50.50	8.417	6			Atomic absorption
30	67.50	11.250	6			Atomic absorption
59	68.50	11.417	6			Atomic absorption
51B	69.00	11.500	6			Atomic absorption
28	74.50	12.417	6			Atomic absorption
100	80.50	13.417	6			Atomic absorption
3	85.50	14.250	6			Atomic absorption
46	89.00	14.833	6	VH		Calculated
51A	90.00	15.000	6			Atomic absorption
19A	93.00	15.500	6			Atomic absorption
80	99.00	16.500	6	VL		INAA
23	103.00	17.167	6	H		Atomic absorption
109	105.00	17.500	6			Atomic absorption
2	106.00	17.667	6			Atomic absorption
22	113.50	18.917	6			Colorimetric
64	116.50	19.417	6			Atomic absorption
24	117.50	19.583	6			Atomic absorption
63	124.50	20.750	6	VH		Atomic absorption
73	129.50	21.583	6			Atomic absorption
14	134.00	22.333	6			Atomic absorption
52	134.50	22.417	6	HL		Calculated
99	134.50	22.417	6	VH		Atomic absorption
19B	140.00	23.333	6			IC
89	141.00	23.500	6			Atomic absorption
107	148.00	24.667	6			Atomic absorption
12	160.50	26.750	6			Atomic absorption
15	168.50	28.083	6	H		EDTA titration
8	170.00	28.333	6			Atomic absorption
34	173.50	28.917	6	H		Calculated
57	177.50	29.583	6			Atomic absorption
47	190.50	31.750	6			Atomic absorption
87	193.50	32.250	6			ICAP/atomic absorption
53	197.50	32.917	6			Atomic absorption
56	201.00	33.500	6			Atomic absorption
48	214.00	35.667	6	HVH		Atomic absorption
4	215.50	35.917	6	VHH		Atomic absorption
1	227.00	37.833	6			Cadmium red
13	231.00	38.500	6	HH		ICAP
21	241.00	40.167	6	HHHH	High	Calculated
29	247.00	41.167	6	HHHH	High	Atomic absorption
60	256.00	42.667	6	VHVHVH	High	Atomic absorption
58	260.50	43.417	6	VHHHVHVH	High	ICAP

*L – One low result; VL – One very low result; H – One high result; VH – One very high result.

INAA – Instrumental neutron activation analysis.
IC – Ion chromatography.
ICAP – Inductively coupled argon plasma.

Note: Overall average rank is 23.000.

Table 16. Evaluation Summary of Magnesium Results[a]

Laboratory No.	2S	Grubbs	Paired results S.D. sum	Rank	
				L/H	VL/VH
1	1				
4	1	1	2	1	1
5		2	3		
13			3	2	
15				1	
20		1	1		
21		1	4	4	
22		1			
23				1	
28			1		
29	1		4	4	
34		1		1	
46	1	2	1		1
48	1	2	2	1	1
52	1	1	2	2	
58	5	4	4	2	3
60	3	2	3		3
63	1		1		1
66	3	3	4	1	3
74	1	4	3	1	
80	1				1
99	1				1

[a]Laboratories Nos. 2, 3, 8, 12, 14, 19A, 19B, 24, 30, 47, 51A, 51B, 53, 56, 57, 59, 64, 73, 87, 89, 100, 107 and 109 are unflagged, having produced no suspect results by procedures of 2S, Grubbs, standard deviation sum or ranking.

Table 17. Calcium Analytical Results*

Laboratory No.	Method	Detection limit	Sample results (mg/L) 1	2	3	4	5	6
1	Atomic absorption	0.1	32.6	37.4	43.0	14.2	46.0	14.8
2	Atomic absorption	0.1	31.0	37.0	42.0	13.0	43.0	14.0
3	Atomic absorption		32.3	35.3	41.8	13.1	44.4	13.2
4	Calculated	1.0	29.0	33.0	48.0 R	8.0 R	40.0 R	10.0
5	Atomic absorption	<0.01	30.9	34.5	40.3	12.5	42.7	12.5
8	Atomic absorption	5.0	33.0	35.0	43.0	13.0	45.0	13.0
12	Atomic absorption	0.1	32.5	36.6	42.8	13.7	45.3	13.0
13	ICAP	0.025	34.3	39.4	45.9	14.5	48.6	14.5
14A	EDTA titration	1.0	32.9	37.2	43.2	13.5	46.8	13.5
14B	Atomic absorption		33.0	38.0	43.0	15.0	46.0	15.0 R
15	EDTA titration	1.0	32.0	37.0	42.0	14.0	45.0	15.0 R
19A	Atomic absorption	0.01	30.5	35.5	41.0	13.0	44.5	12.4
19B	IC	0.01	31.9	36.5	42.0	13.3	45.3	13.3
20	Atomic absorption	0.1	34.0	38.0	42.0	13.5	43.0	13.0
21	EDTA titration		32.0	36.0	41.0	13.0	45.0	13.0
22	Colorimetric	<0.4	33.6	37.4	44.0	13.6	46.0	13.8
23	Atomic absorption	0.1	32.1	36.3	43.1	12.5	43.4	13.0
24	Atomic absorption	1.0	34.0	38.0	45.0	14.0	47.0	14.0
28	Atomic absorption	0.5	30.0	34.0	40.0	13.0	45.0	12.0
29	Atomic absorption		34.7	36.8	43.2	13.3	44.9	13.0
30	Atomic absorption	0.1	31.0	34.0	40.0	12.0	44.0	12.0
34	EDTA titration	10.0	32.0	36.0	41.6	12.8	44.0	12.8
46	EDTA titration	2.0	32.0	38.0	43.0	11.0	44.0	13.0
47	Atomic absorption	0.002	28.4	34.6	39.2	10.3	41.8	12.6
47D	Atomic absorption	0.002	29.1	33.3	37.6	11.4	41.8	12.6
48	Atomic absorption	0.5	35.0	39.0	45.0	14.0	49.0	14.0
51A	Atomic absorption	0.1	33.0	37.0	42.0	13.0	45.0	14.0
51B	Atomic absorption	0.2	33.5	39.0	42.0	13.8	44.0	13.5
52	EDTA titration	5.0	32.0	37.0	43.0	13.2	46.0	13.0
53	Atomic absorption	0.5	33.0	37.0	42.5	13.5	45.5	12.5
56	Atomic absorption	1.0	31.5	35.6	41.2	12.8	43.8	12.8
57	Atomic absorption	0.2	32.3	36.6	42.7	13.0	45.0	12.9
58	ICAP	0.1	37.6 R	41.6 R	47.9 R	15.1	52.0 R	14.9
59	Atomic absorption	0.05	29.7	33.4	40.05	12.22	42.45	12.05
60	Atomic absorption	0.01	25.1 R	29.6 R	34.6 R	11.1	36.8 R	10.6
63	Atomic absorption	0.5	30.0	36.0	38.0	16.0	42.0	16.0 R
64	Atomic absorption	<0.01	32.4	39.3	41.0	12.6	44.4	13.2
66	EDTA titration	1.0	35.0	39.0	45.0	16.0	50.0 R	15.0 R
73	Atomic absorption	0.1	35.0	40.0	47.0	14.5	50.0 R	14.5
74	Atomic absorption	0.1	35.3 R	40.3 R	46.2	14.4	49.3	14.4
80	INAA	0.1	29.0	33.0	38.0	13.0	43.0	13.0
87	ICAP/atomic absorption	0.01	34.0	38.6	44.5	13.6	47.3	13.5
89	Atomic absorption	0.1	34.0	36.6	41.0	13.4	44.3	13.2
99	Atomic absorption	0.05	31.5	33.0	36.5 R	19.0 R	44.0	14.5
100	Atomic absorption	0.04	31.3	34.66	41.21	12.29	42.21	12.7
107	Atomic absorption	0.02	33.0	37.5	44.0	13.8	47.8	13.7
109	Atomic absorption	0.1	31.0	34.0	40.0	12.0	42.0	12.0
Design values (mg/L)†			32.2	36.3	42.6	13.4	46.7	13.39
Median values (mg/L)			32.3	36.6	42.0	13.2	44.9	13.0
$\bar{x}$, Mean values (mg/L)			32.32	36.47	42.18	13.19	44.75	13.37
S.D., Standard deviation (mg/L)			1.68	1.98	1.92	0.93	1.91	0.87
C.V., Coefficient of variation (%)			5.20	5.43	4.55	7.05	4.27	6.51
Mean error (mg/L)			0.12	0.17	0.42	0.21	1.95	0.02
Relative mean error (%)			0.4	0.5	1.0	1.6	4.2	0.1
Recovery (%)			100	100	99	98	96	100

*Results with a flag R and underlined were determined to be suspect by Grubbs and 2S procedures, respectively.

†Values for samples 1, 2, 3, 5 and 6 were calculated from estimated volume and amounts of chemicals added. The value for sample 4 is an average value of several in-house analyses.

ICAP – Inductively coupled argon plasma.
IC – Ion chromatography.
INAA – Instrumental neutron activation analysis.

Table 18. Summary of Suspect Calcium Results by Single Sample Treatment

Laboratory No.	Sample	Value	Rejection
4	3	48.0	2S, Grubbs
4	4	8.0	2S, Grubbs
4	5	40.0	2S, Grubbs
4	6	10.0	2S, –
14B	6	15.0	–, Grubbs
15	6	15.0	–, Grubbs
47	1	28.4	2S, –
47	4	10.3	2S, –
47D	3	37.6	2S, –
58	1	37.6	2S, Grubbs
58	2	41.6	2S, Grubbs
58	3	47.9	2S, Grubbs
58	5	52.0	2S, Grubbs
60	1	25.1	2S, Grubbs
60	2	29.6	2S, Grubbs
60	3	34.6	2S, Grubbs
60	5	36.8	2S, Grubbs
60	6	10.6	2S, –
63	4	16.0	2S, –
63	6	16.0	2S, Grubbs
66	4	16.0	2S, –
66	5	50.0	2S, Grubbs
66	6	15.0	–, Grubbs
73	3	47.0	2S, –
73	5	50.0	2S, Grubbs
74	1	35.3	–, Grubbs
74	2	40.3	–, Grubbs
99	3	36.5	2S, Grubbs
99	4	19.0	2S, Grubbs

Table 19. Summary of Suspect Calcium Results by Paired Sample Treatment

Laboratory No.	Number of paired results outside the circles	
	Greenberg *et al.* (5)*	S.D. sum (8)
4	3 out of 3	3 out of 3
5	3	0
8	1	0
13	3	2
14B	1	0
19A	2	0
20	1	0
22	3	0
24	3	0
28	3	0
29	2	0
30	2	0
47	3	2
47D	3	3
48	3	2
51B	2	0
58	3	3
59	3	2
60	3	3
63	3	2
64	2	0
66	3	2
73	3	3
74	3	3
80	3	3
87	3	0
89	1	0
99	3	2
100	2	0
107	2	0
109	3	0

*Throughout the study, circles of radius are considered 2 Sg rather than 2.448 Sg.

Table 20. Calcium Ranking Results

Laboratory No.	Total rank	Average rank	No. of samples ranked	Summary of flagging*	Bias	Method
60	10.00	1.667	6	VLVLV VLVLVL	Low	Atomic absorption
47D	32.00	5.333	6	VLVLVLVLL	Low	Atomic absorption
47	35.00	5.833	6	VLLVLL	Low	Atomic absorption
59	44.00	7.333	6	LVL		Atomic absorption
109	44.00	7.333	6			Atomic absorption
30	55.50	9.250	6			Atomic absorption
4	57.50	9.583	6	LVHVLVLVL		Calculated
5	59.00	9.833	6			Atomic absorption
80	60.50	10.083	6	VL		INAA
100	71.00	11.833	6	L		Atomic absorption
28	73.50	12.250	6	LL		Atomic absorption
19A	86.00	14.333	6			Atomic absorption
56	88.50	14.750	6			Atomic absorption
34	100.00	16.667	6			EDTA titration
21	117.50	19.583	6			EDTA titration
23	120.50	20.083	6			Atomic absorption
99	124.50	20.750	6	VLVLVHH		Atomic absorption
46	127.50	21.250	6	VL		EDTA titration
2	127.50	21.250	6			Atomic absorption
3	128.00	21.333	6			Atomic absorption
63	128.00	21.333	6	LVLVHLVH		Atomic absorption
57	135.50	22.583	6			Atomic absorption
8	142.00	23.667	6			Atomic absorption
64	142.00	23.667	6	H		Atomic absorption
19B	145.50	24.250	6			IC
89	148.00	24.667	6			Atomic absorption
53	156.50	26.083	6			Atomic absorption
20	157.50	26.250	6			Atomic absorption
52	158.50	26.417	6			EDTA titration
12	162.50	27.083	6			Atomic absorption
51A	164.00	27.333	6			Atomic absorption
29	172.00	28.667	6	H		Atomic absorption
51B	180.00	30.000	6	H		Atomic absorption
15	180.00	30.000	6	VH		EDTA titration
14A	192.50	32.083	6			EDTA titration
22	206.00	34.333	6			Colorimetric
1	208.00	34.667	6	VH		Cadmium red
107	211.00	35.167	6	H		Atomic absorption
87	218.00	36.333	6	H		ICAP/atomic absorption
14B	223.00	37.167	6	VHVH		Atomic absorption
24	227.50	37.917	6	H		Atomic absorption
48	241.50	40.250	6	HHHVH		Atomic absorption
13	251.50	41.917	6	HHVHHHH	High	ICAP
74	258.00	43.000	6	VHVHVHHVHH	High	Atomic absorption
73	261.00	43.500	6	HVHVHHVHH	High	Atomic absorption
66	262.00	43.667	6	HHHVHVHVH	High	EDTA titration
58	274.00	45.667	6	VHVHVHVHVHVH	High	ICAP

*L – One low result; VL – One very low result; H – One high result; VH – One very high result.

INAA – Instrumental neutron activation analysis.
IC – Ion chromatography.
ICAP – Inductively coupled argon plasma.

Note: Overall average rank is 24.000.

Table 21. Evaluation Summary of Calcium Results*

Laboratory No.	2S	Grubbs	Paired results S.D. sum	Rank	
				L/H	VL/VH
1					1
4	4	3	3		6
5				1	
13			2	5	1
14B		1			2
15		1			1
24				1	
28				2	
29				1	
30				2	
46					1
47	2		2	2	2
47D	1		3	1	4
48			2	3	1
51B				1	
58	4	4	3		6
59			2	1	1
60	5	4	3		6
63	2	1	2	2	3
64				1	
66	2	2	2	3	3
73	2	1	3	3	3
74		2	3	2	4
80			3		3
87				1	
99	2	2	2	1	3
100				1	
107				1	
109				3	

*Laboratories Nos. 2, 3, 8, 12, 14A, 19A, 19B, 20, 21, 22, 23, 34, 51A, 52, 53, 56, 57 and 89 are unflagged, having produced no suspect results by procedures of 2S, Grubbs, standard deviation sum or ranking.

Table 22. Hardness Analytical Results*

Laboratory No.	Method	Detection limit	Sample results (mg/L $CaCO_3$) 1	2	3	4	5	6
1	Calculated	0.7	114.0	128.0	149.0	49.0 R	158.0	104.0
2	Calculated		108.0	124.0	144.0	43.0	146.0	97.0
3	Calculated		109.4	120.1	143.0	43.5	149.1	96.1
4	Calmagite	5.0	106.0	119.0	138.0	33.0 R	144.0	87.0
5	Calculated	0.02	106.0	116.0	136.0	41.5	145.0	90.9
8	Calculated	16.0	115.0	120.0	149.0	43.0	154.0	94.0
12	Calculated		112.0	124.0	146.0	45.5	155.0	96.3
13	Calculated	0.165	118.0	133.0 R	157.0	48.6	166.0 R	104.0
14	EDTA titration	5.0	111.0	124.0	143.0	42.1	152.0	95.1
15	Calculated		109.0	125.0	146.0	47.0	158.0	99.0
19A	Calculated		106.0	121.0	141.0	44.0	150.0	92.0
19B	Calculated		110.0	123.0	144.0	44.0	155.0	99.0
20	EDTA titration	10.0	113.0	124.0	146.0	43.0	156.0	94.0
21	EDTA titration		113.0	124.0	146.0	45.0	157.0	100.0
22	Calculated	1.0	116.0	126.0	149.0	46.0	157.0	95.0
23	Calculated	2.0	109.0	121.0	145.0	42.0	153.0	96.0
24	Calculated		115.0	126.0	151.0	46.0	159.0	93.0
28	Calculated	5.0	103.0	115.0 R	137.0	44.0	153.0	92.0
29A	EDTA titration		111.0	124.0	146.0	44.0	156.0	97.0
29B	Calculated		120.0	127.0	151.0	45.0	158.0	101.0
30	EDTA titration	5.0	110.0	120.0	140.0	45.0	160.0	98.0
34	EDTA titration	1.0	111.0	124.0	145.0	42.0	157.0	97.0
46	EDTA titration	4.0	104.0	120.0	142.0	38.0	148.0	88.0
47	EDTA titration	1.0	102.0 R	117.0	133.0 R	42.0	140.0	88.0
48	Calculated		121.0	131.0	152.0	47.0	164.0	117.0 R
51A	Calculated	2.0	112.0	122.0	143.5	42.0	152.5	96.5
51B	EDTA titration	1.0	114.0	118.0	142.0	48.0	152.0	97.0
52	EDTA titration	5.0	110.8	125.5	149.0	42.0	156.0	95.0
53	EDTA titration	1.0	114.4	124.9	146.6	46.2	157.4	97.4
56	Atomic absorption	1.0	111.0	123.0	143.0	44.0	152.0	95.0
57	Calculated		112.0	124.0	146.0	44.0	155.0	98.0
58	Calculated	0.1	128.8 R	139.7 R	163.2 R	50.5 R	177.6 R	110.6 R
59	Calculated		103.8	114.1 R	138.0	41.3	145.8	89.8
60	EDTA titration	1.0	113.0	121.0	141.0	45.7	150.0	96.2
63	EDTA titration	2.0	110.0	120.0	145.0	47.0	155.0	100.0
64	EDTA titration	1.0	106.0	117.0	140.0	40.0	153.0	92.0
66	EDTA titration	2.0	112.0	126.0	148.0	44.0	158.0	98.0
73	Calc./EDTA titration	1.0	117.0	132.0	156.0	47.7	166.0 R	98.8
74	EDTA titration	<1.0	113.0	126.0	148.0	49.0 R	159.0	99.0
80	Calculated		101.0 R	115.0 R	132.0 R	45.0	140.0	94.0
87	Calculated		116.0	129.0	151.0	45.6	161.0	98.5
89	EDTA titration	2.0	116.0	124.0	148.0	48.0	152.0	94.0
99	Electro titration	2.0	<2.0	<2.0	<2.0	41.0	40.0 R	26.0 R
100	Calculated		108.4	117.6	140.6	41.47	145.4	93.37
107	EDTA titration	0.1	112.2	125.0	150.8	44.6	152.0	98.5
109	Calculated		108.0	117.0	138.0	41.0	145.0	93.0
Design values (mg/L)†			111.49	123.04	145.60	44.26	158.32	97.57
Median values (mg/L)			111.5	124.0	145.0	44.0	154.0	96.2
$\bar{x}$, Mean values (mg/L)			111.00	122.19	144.66	44.36	154.18	95.77
S.D., Standard deviation (mg/L)			4.11	4.01	4.23	2.44	5.40	3.78
C.V., Coefficient of variation (%)			3.70	3.28	2.92	5.50	3.50	3.95
Mean error (mg/L)			0.49	0.85	0.94	0.1	4.14	1.8
Relative mean error (%)			0.4	0.7	0.6	0.2	2.6	1.8
Recovery (%)			100	99	99	100	97	98

*Results with a flag R and underlined were determined to be suspect by Grubbs and 2S procedures, respectively.

†Values for samples 1, 2, 3, 5 and 6 were calculated from estimated volume and amounts of chemicals added. The value for sample 4 is an average value of several in-house analyses.

Table 23. Summary of Suspect Hardness Results by Single Sample Treatment

Laboratory No.	Sample	Value	Rejection
1	4	49.0	–, Grubbs
4	4	33.0	2S, Grubbs
13	2	133.0	2S, Grubbs
13	3	157.0	2S, –
13	5	166.0	–, Grubbs
28	2	115.0	–, Grubbs
46	4	38.0	2S, –
47	1	102.0	–, Grubbs
47	3	133.0	2S, Grubbs
47	5	140.0	2S, –
48	1	121.0	2S, –
48	6	117.0	2S, Grubbs
58	1	128.8	2S, Grubbs
58	2	139.7	2S, Grubbs
58	3	163.2	2S, Grubbs
58	4	50.5	2S, Grubbs
58	5	177.6	2S, Grubbs
58	6	110.6	2S, Grubbs
59	2	114.1	–, Grubbs
73	2	132.0	2S, –
73	3	156.0	2S, –
73	5	166.0	–, Grubbs
74	4	49.0	–, Grubbs
80	1	101.0	2S, Grubbs
80	2	115.0	–, Grubbs
80	3	132.0	2S, Grubbs
80	5	140.0	2S, –
99	5	40.0	2S, Grubbs
99	6	26.0	2S, Grubbs

Table 24. Summary of Suspect Hardness Results by Paired Sample Treatment

	Number of paired results outside the circles	
Laboratory No.	Greenberg *et al.* (5)*	S.D. sum (8)
1	3 out of 3	0 out of 3
3	2	0
4	3	0
5	3	2
8	2	0
13	3	3
19A	3	0
22	3	0
24	2	0
28	3	3
29B	3	2
30	3	0
46	3	0
47	3	3
48	3	3
51A	1	0
51B	2	0
52	2	0
58	3	3
59	3	3
60	2	0
63	2	0
64	3	0
66	1	0
73	3	3
74	1	0
80	3	3
87	3	1
89	2	0
100	3	0
107	2	0
109	3	1

*Throughout the study, circles of radius are considered 2 Sg rather than 2.448 Sg.

Table 25. Hardness Ranking Results

Laboratory No.	Total rank	Average rank	No. of samples ranked	Summary of flagging*	Bias	Method
99	9.50	1.583	6	VLVLVLLVLVL	Insufficient data	Electro titration
47	30.00	5.000	6	LLLVLL	Low	EDTA titration
59	33.00	5.500	6	LLLL	Low	Calculated
4	33.50	5.583	6	VLLVL	Low	Calmagite
5	37.00	6.167	6	LLL	Low	Calculated
109	46.00	7.667	6	LLL		Calculated
46	49.50	8.250	6	LVLL		EDTA titration
80	53.00	8.833	6	VLLVLVL		Calculated
64	57.00	9.500	6	LL		EDTA titration
100	59.00	9.833	6	L		Calculated
28	63.50	10.583	6	LL		Calculated
19A	81.50	13.583	6			Calculated
3	100.00	16.667	6			Calculated
23	108.50	18.083	6			Calculated
2	111.50	18.583	6	L		Calculated
14	116.50	19.417	6			EDTA titration
56	117.00	19.500	6			Atomic absorption
51A	120.50	20.083	6			Calculated
60	130.50	21.750	6			EDTA titration
8	141.00	23.500	6			Calculated
30	142.50	23.750	6			EDTA titration
34	143.00	23.833	6			EDTA titration
51B	144.00	24.000	6	H		EDTA titration
19B	145.50	24.250	6			Calculated
20	145.50	24.250	6			EDTA titration
52	149.50	24.917	6			EDTA titration
29A	155.50	25.917	6			EDTA titration
63	158.50	26.417	6	H		EDTA titration
57	160.50	26.750	6			Calculated
12	161.50	26.917	6			Calculated
89	172.00	28.667	6	H		EDTA titration
107	178.00	29.667	6			EDTA titration
21	187.00	31.167	6			EDTA titration
66	187.50	31.250	6			EDTA titration
15	188.00	31.333	6	H		Calculated
22	198.50	33.083	6			Calculated
53	199.00	33.167	6			EDTA titration
24	200.50	33.417	6			Calculated
74	224.00	37.333	6	VH		EDTA titration
87	231.50	38.583	6			Calculated
29B	232.00	38.667	6	H		Calculated
1	236.50	39.417	6	VHH		Cadmium red
73	250.50	41.750	6	HHHH	High	Calc./EDTA titration
48	258.00	43.000	6	VHHHHVH	High	Calculated
13	264.00	44.000	6	HHHVHHH	High	Calculated
58	275.00	45.833	6	VHVHVHVHVHVH	High	Calculated

*L – One low result; VL – One very low result; H – One high result; VH – One very high result.

Note: Overall average rank is 23.500.

Table 26. Evaluation Summary of Total Hardness Results*

Laboratory No.	2S	Grubbs	Paired results S.D. sum	Rank L/H	Rank VL/VH
1		1		1	1
2				1	
4	1	1		1	2
5			2	3	
13	2	2	3	5	1
15				1	
28		1	3	2	
29B			2	1	
46	1			2	1
47	2	2	3	4	1
48	2	1	3	3	2
51B				1	
58	6	6	3		6
59		1	3	4	
63				1	
64				2	
73	2	1	3	4	
74		1			1
80	3	3	3	1	3
87			1		
89				1	
99	2	2		1	5
100				1	
109			1	3	

*Laboratories Nos. 3, 8, 12, 14, 19A, 19B, 20, 21, 22, 23, 24, 29A, 30, 34, 51A, 52, 53, 56, 57, 60, 66 and 107 are unflagged, having produced no suspect results by procedures of 2S, Grubbs, standard deviation sum or ranking.

Appendix
List of Participants

List of Participants

Environment Canada, Environmental Conservation Service
- Atlantic Region, Water Quality Branch Laboratory (Moncton)
- Ontario Region, Water Quality Branch, Inorganic Laboratory (Burlington)
- Pacific and Yukon Region, Water Quality Branch Laboratory (Vancouver)
- Western Region, Water Quality Branch Laboratory (Calgary)

Environment Canada, Environmental Protection Service
- Air Pollution Technology Centre (Ottawa)
- Atlantic Region, Environmental Services Branch (Halifax)
- Northwest Region, Environmental Services Branch (Edmonton)

Health and Welfare Canada, Medical Services Branch
- Occupational Health Unit (Ottawa)

Provincial Government Laboratories
- Alberta Department of the Environment, Pollution Control Laboratory (Edmonton)
- British Columbia Research Council, Division of Applied Biology (Vancouver)
- Manitoba Department of Mines, Resources and Environmental Management, Environmental Protection Branch (Winnipeg)
- Ontario Ministry of the Environment, Thunder Bay Regional Laboratory (Thunder Bay)
- Ontario Ministry of the Environment, Inorganic Trace Contaminants Section (Rexdale)
- Ontario Ministry of Natural Resources, Geoscience Laboratories (Toronto)
- Saskatchewan Department of Public Health, Provincial Laboratories (Regina)
- Service de la protection de l'environnement, Complexe scientifique (Sainte-Foy)

Industrial and Consulting Laboratories
- Acres Consulting Services (Niagara Falls, Ontario)
- Beak Consultants Ltd. (Mississauga, Ontario)
- CAN TEST Ltd. (Vancouver, British Columbia)
- Chemex Labs Ltd. (Calgary, Alberta)
- Chemical and Geological Laboratories (Edmonton, Alberta)
- Domtar Ltd. (Senneville, Quebec)
- Enviroclean Ltd. (London, Ontario)
- Noranda Mines Ltd. (Noranda, Quebec)
- Powell Analytical Consulting & Services (Calgary, Alberta)
- Shell Canada Resources Ltd. (Calgary, Alberta)

Environnement Canada Environment Canada

Étude nationale interlaboratoires n° 29 de contrôle de la qualité

Sodium, potassium, magnésium, calcium et dureté d'échantillons d'eau naturelle et dopée

V. Cheam et A.S.Y. Chau

ÉTUDE N° 74, SÉRIE DES RAPPORTS GÉNÉRAUX

INSTITUT NATIONAL DE RECHERCHES SUR LES EAUX
DIRECTION GÉNÉRALE DES EAUX INTÉRIEURES
CENTRE CANADIEN DES EAUX INTÉRIEURES
BURLINGTON (ONTARIO) 1985

(Available in English on request)

© Ministre des Approvisionnements et Services Canada 1985

Nº de cat. En 36-508/74F

ISBN 0-662-93282-X

Table des matières

Page

RÉSUMÉ v

ABSTRACT v

LISTE DES SYMBOLES vii

INTRODUCTION 1

PLAN DE L'ÉTUDE 1

MÉTHODE EXPÉRIMENTALE 1
- Produits chimiques 1
- Préparation des échantillons 1
- Analyse 1

ÉVALUATION DES DONNÉES 2

RÉSULTATS ET DISCUSSION 2
- Sodium 2
- Potassium 8
- Magnésium 11
- Calcium 15
- Dureté 18
- Résumé de la performance des laboratoires 21

CONCLUSIONS 21

REMERCIEMENTS 22

AUTRES SÉRIES DE RAPPORTS SUR LES ÉTUDES INTERLABORATOIRES 22

ÉTUDES INTERLABORATOIRES EN PRÉPARATION 23

RÉFÉRENCES 23

ANNEXE. Liste des participants 47

Tableaux

1. Description des échantillons 1
2. Résultats analytiques pour le sodium 27
3. Résumé des résultats douteux du traitement des échantillons simples pour le sodium 28
4. Résumé des résultats douteux du traitement des échantillons appariés pour le sodium 28
5. Résultats du classement pour le sodium 29
6. Résumé d'évaluation des résultats pour le sodium 30
7. Résultats analytiques pour le potassium 31

Tableaux (suite)

Page

8. Résumé des résultats douteux du traitement des échantillons simples pour le potassium 32
9. Résumé des résultats douteux du traitement des échantillons appariés pour le potassium 32
10. Résultats du classement pour le potassium 33
11. Résumé d'évaluation des résultats pour le potassium 34
12. Résultats analytiques pour le magnésium 35
13. Résumé des résultats douteux du traitement des échantillons simples pour le magnésium 36
14. Résumé des résultats douteux du traitement des échantillons appariés pour le magnésium 36
15. Résultats du classement pour le magnésium 37
16. Résumé d'évaluation des résultats pour le magnésium. 38
17. Résultats analytiques pour le calcium 39
18. Résumé des résultats douteux du traitement des échantillons simples pour le calcium 40
19. Résumé des résultats douteux du traitement des échantillons appariés pour le calcium 40
20. Résultats du classement pour le calcium. 41
21. Résumé d'évaluation des résultats pour le calcium 42
22. Résultats analytiques pour la dureté 43
23. Résumé des résultats douteux du traitement des échantillons simples pour la dureté 44
24. Résumé des résultats douteux du traitement des échantillons appariés pour la dureté 44
25. Résultats du classement pour la dureté 45
26. Résumé d'évaluation des résultats pour la dureté totale. 46
27. Résumé de la fréquence d'absence de marquage. 21

Illustrations

Figure 1. Graphique des échantillons appariés 1 et 2 pour le sodium. 3
Figure 2. Graphique des échantillons appariés 1 et 3 pour le sodium. 4
Figure 3. Graphique des échantillons appariés 2 et 3 pour le sodium. 5
Figure 4. Graphique des échantillons appariés 5 et 6 pour le sodium. 6
Figure 5. Graphique des échantillons appariés 1 et 2 pour le potassium. 8
Figure 6. Graphique des échantillons appariés 1 et 3 pour le potassium. 9
Figure 7. Graphique des échantillons appariés 2 et 3 pour le potassium. 10
Figure 8. Graphique des échantillons appariés 1 et 2 pour le magnésium 11
Figure 9. Graphique des échantillons appariés 1 et 3 pour le magnésium 12
Figure 10. Graphique des échantillons appariés 2 et 3 pour le magnésium 13
Figure 11. Graphique des échantillons appariés 5 et 6 pour le magnésium 14
Figure 12. Graphique des échantillons appariés 1 et 2 pour le calcium 15
Figure 13. Graphique des échantillons appariés 1 et 3 pour le calcium 16
Figure 14. Graphique des échantillons appariés 2 et 3 pour le calcium 17
Figure 15. Graphique des échantillons appariés 1 et 2 pour la dureté totale 18
Figure 16. Graphique des échantillons appariés 1 et 3 pour la dureté totale 19
Figure 17. Graphique des échantillons appariés 2 et 3 pour la dureté totale 20

Résumé

Ce rapport décrit une étude interlaboratoires de contrôle de la qualité des déterminations de la teneur en Na, en K, en Mg et en Ca ainsi que de la dureté de l'eau. Quelque 50 laboratoires canadiens y ont participé en analysant six échantillons d'eau non stabilisés. Les concentrations des constituants se trouvaient à peu près au centre de l'intervalle étendu des concentrations que l'on peut trouver dans l'environnement. Plusieurs traitements statistiques des données d'analyse ont été effectués afin de déterminer les résultats aberrants et la performance des laboratoires. Certains laboratoires se sont révélés extrêmement compétents. D'autres ont manifestement besoin de réévaluer leurs modes de contrôle interne de la qualité. C'est l'application d'une méthode d'analyse et non la méthode elle-même qui détermine ordinairement la compétence d'un laboratoire.

Abstract

This report describes an interlaboratory comparison of the analysis of Na, K, Mg, Ca and hardness of water. Some fifty Canadian laboratories participated in the analysis of six unpreserved water samples. The analyte concentrations were designed to be approximately at the middle of the wide concentration range encountered in environmental studies. Analytical data were assessed by several statistical treatments to identify outlying results and laboratory performance. Some laboratories performed extremely well, whereas the performance of others indicated a need to reevaluate seriously their internal quality control practices. It is the application of an analytical method, not the method itself, that usually determines how a laboratory performs.

Liste des symboles

n Nombre de résultats utilisés pour calculer la moyenne de l'échantillon ($\bar{x}$)

$\bar{x}$ Valeur moyenne, $\bar{x} = \Sigma x_i/n$

S Écart-type, $S = \left\{ \frac{\sum_{i=1}^{n} (x_i - \bar{x})^2}{n - 1} \right\}^{1/2}$

S_j Écart-type de l'échantillon j, j = 1 - 6

S_g Écart-type basé sur la différence et la différence moyenne entre m résultats appariés

$$S_g = 0.886 \sum_{j=1}^{m} \frac{|di - d|}{m}$$

où di est la différence algébrique entre les résultats de l'échantillon j + 1 et de l'échantillon j, et

$$d = \frac{\sum_{i}^{m} di}{m}$$

C.V. Coefficient de variation, C.V. = (S/$\bar{x}$) 100

R Les résultats marqués d'un indicateur R ont été identifiés statistiquement comme valeurs aberrantes

Étude nationale interlaboratoires n° 29 de contrôle de la qualité

Sodium, potassium, magnésium, calcium et dureté d'échantillons d'eau naturelle et dopée

V. Cheam et A.S.Y. Chau

INTRODUCTION

La présente étude fait partie du programme national interlaboratoires de contrôle de la qualité du Programme d'assurance de la qualité de l'Institut national de recherches sur les eaux (INRE). Elle s'ajoute aux études nos 1, 7 et 14 publiées respectivement en 1970, 1974 et 1978 (1, 2, 3). Depuis l'étude de 1978, les nombres de nouveaux participants et de nouvelles méthodes analytiques ont fortement augmenté. La présente étude offre aux participants nationaux un outil de comparaison permanente et permet d'évaluer la comparabilité des données et leur compatibilité entre les techniques classiques et nouvelles. De nouvelles méthodes d'évaluation des données sont présentées en plus des méthodes classiques.

PLAN DE L'ÉTUDE

On a utilisé six échantillons d'essai (tableau 1). Il s'agissait d'échantillons synthétiques, naturels ou dopés. On a choisi une plage de concentrations se situant approximativement au centre de la vaste plage de concentrations obtenue par les participants – concentrations faibles dans les eaux très douces et concentrations élevées dans les eaux d'égout. L'étude a été réalisée de telle façon qu'un échantillon pouvait être évalué statistiquement en tant qu'échantillon simple ou apparié avec un autre échantillon, ou encore combiné avec le reste des échantillons dans un processus de classement. Les échantillons d'essai sont décrits dans le tableau 1.

Tableau 1. Description des échantillons

Échantillons	Type
1	Synthétique
2	Synthétique
3	Synthétique
4	Eau du lac Supérieur
5	Eau dopée du lac Supérieur
6	Eau dopée du lac Supérieur

On n'a utilisé aucun préservatif, mais on a demandé aux participants de ranger les échantillons à une température de 4 °C en attendant l'analyse. Chaque laboratoire a choisi et utilisé sa propre méthode d'analyse.

MÉTHODE EXPÉRIMENTALE

Produits chimiques

Les produits chimiques utilisés ont été achetés de la société Fisher Scientific Co. : NaCl (S-271), $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ (M-63), $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ (C-79), KNO_3 (P-263) et KCl (P-217).

Préparation des échantillons

Tous les contenants ainsi que le matériel en verre et en plastique ont été nettoyés par immersion dans l'acide chromique, rinsés à l'eau chaude du robinet et à l'eau distillée désionisée, puis rangés avec de l'eau distillée désionisée pendant plusieurs semaines avant d'être utilisés (4).

Les échantillons globaux synthétiques et dopés ont été préparés dans de grands contenants en polyéthylène. On a ajouté à chaque échantillon global des solutions mères appropriées dont le volume a été évalué à partir du poids et de la masse volumique. On a bien homogénéisé chaque solution par mélange en circuit fermé avant de la diviser en sous-échantillons dans des contenants d'essai en polyéthylène. La plupart des bouteilles d'essai avaient un volume de 500 mL, sauf quelques-unes dont le volume était plus grand, conformément aux exigences de certains participants.

Analyse

On a laissé chaque participant libre de choisir sa méthode analytique et on l'a encouragé à utiliser plus d'une méthode. On a demandé aux participants de donner une brève description de chaque méthode.

Pour l'analyse du sodium et du potassium, on a surtout utilisé la photométrie de flamme et la spectrométrie d'absorption atomique. Les autres méthodes utilisées étaient notamment la chromatographie par échange d'ions

(IC), la méthode à plasma d'argon à couplage inductif (ICAP), l'émission de flamme et l'analyse par la méthode d'activation neutronique (INAA).

La plupart des laboratoires ont utilisé la spectrométrie d'absorption atomique pour l'analyse du calcium et du magnésium. Les autres méthodes retenues étaient l'émission atomique, le titrage à l'EDTA, la chromatographie par échange d'ions, l'activation neutronique et les calculs. Environ 40 % des participants ont déterminé la dureté par titrage à l'EDTA, alors que les autres l'ont calculée à partir des données d'absorption atomique.

ÉVALUATION DES DONNÉES

On a traité statistiquement toutes les données analytiques positives fournies par les participants en vue de déterminer les valeurs aberrantes. (Les valeurs «plus petites que» ne sont pas incluses dans les analyses statistiques.) L'évaluation des données commence par le traitement des échantillons simples (méthodes Greenberg [5, 6] ou 2S et Grubbs [7]), se poursuit par le traitement des échantillons appariés (Greenberg [5], Cheam et Aspila [8]) et se termine par l'évaluation simultanée de tous les échantillons à l'aide d'une méthode de classement (9) en vue de déterminer les laboratoires qui présentent des erreurs systématiques marquées.

On utilise le critère de Greenberg appliqué aux échantillons simples pour déterminer les résultats inacceptables, soit les valeurs en dehors de la plage $\bar{x}_j \pm 2S_j$. On a calculé l'écart-type, S_j, après avoir rejeté les résultats douteux en appliquant deux fois la méthode 2S. On a aussi utilisé cet écart-type pour le traitement des échantillons appariés dans lequel on prend la somme de deux écarts-types comme rayon d'un cercle.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Sodium

Le tableau 2 présente tous les résultats analytiques fournis par les laboratoires participants ainsi que les méthodes analytiques utilisées par ceux-ci, la limite de détection et les statistiques interlaboratoires déduites. On a obtenu les valeurs de la moyenne et de l'écart-type après avoir traité les données brutes par la méthode 2S. On trouve les tableaux 2 à 26 dans les pages 27 à 46. On a placé un indicateur «R» vis-à-vis d'un résultat analytique lorsque ce résultat a été identifié comme valeur aberrante d'après le test Grubbs (7), et on a souligné le résultat lorsque l'identification a été réalisée au moyen de la méthode 2S.

Le traitement des données concernant les échantillons simples a permis de relever plusieurs résultats douteux, comme le montre le tableau 3. Chaque ligne du tableau identifie un résultat analytique douteux (déterminé par l'essai Grubbs, l'essai 2S ou les deux) produit par un certain laboratoire pour un échantillon d'eau.

On a de plus traité les données analytiques pour le sodium en représentant graphiquement les résultats appariés (10) obtenus à partir d'échantillons appariés de composition similaire. Dans les figures 1, 2 et 3, on a apparié deux échantillons synthétiques, alors que dans la figure 4, on a apparié deux échantillons dopés. Chaque figure contient d'amples renseignements relatifs à la performance du laboratoire et de la méthode en ce qui a trait aux moyennes et aux médianes ainsi qu'à leurs cercles de limite d'acceptabilité.

Chaque figure comprend deux cercles. Le premier cercle a son centre au point d'intersection des lignes pointillées tracées à partir de coordonnées correspondant aux valeurs moyennes de chacun des échantillons appariés. Son rayon est la somme de deux écarts-types. Afin de faciliter l'identification dans les figures, on a partout affecté le symbole «Σs» à ce type de cercle. Prenons la figure 1 comme exemple. Le centre du cercle Σs est le point d'intersection de la ligne tracée à partir de la moyenne de l'échantillon 1 et de celle tracée à partir de la moyenne de l'échantillon 2, et le rayon est égal à $S_1 + S_2$, S_1 étant l'écart-type de l'échantillon 1 et S_2 celui de l'échantillon 2.

Le centre du deuxième cercle, d'autre part, est le point d'intersection des droites élevées à partir des valeurs médianes. Le rayon est égal à 2 Sg, Sg ayant été calculé à partir de la différence et de la différence moyenne entre les résultats appariés (5).

Dans leur étude de la teneur en arsenic et en sélénium de l'eau, Cheam et Aspila (8) ont traité en détails de l'utilisation des deux types de cercles pour la manipulation des données appariées. Ils ont conclu que les cercles Σs permettent d'identifier adéquatement les résultats appariés inacceptables. De plus, du point de vue de la manipulation des données, il est beaucoup plus facile d'utiliser les cercles Σs que d'effectuer des opérations avec la variable Sg. Par conséquent, dans la présente étude nous avons uniquement utilisé la méthode des cercles Σs pour le résumé de l'évaluation globale des résultats concernant le sodium (tableau 6) et les autres constituants qui seront étudiés plus loin. Les cercles de rayon 2 Sg ont été représentés uniquement afin de permettre une comparaison visuelle directe avec les cercles Σs.

Dans les figures 1 à 4, les résultats appariés ont tendance à former une grappe dans le quadrant I et le

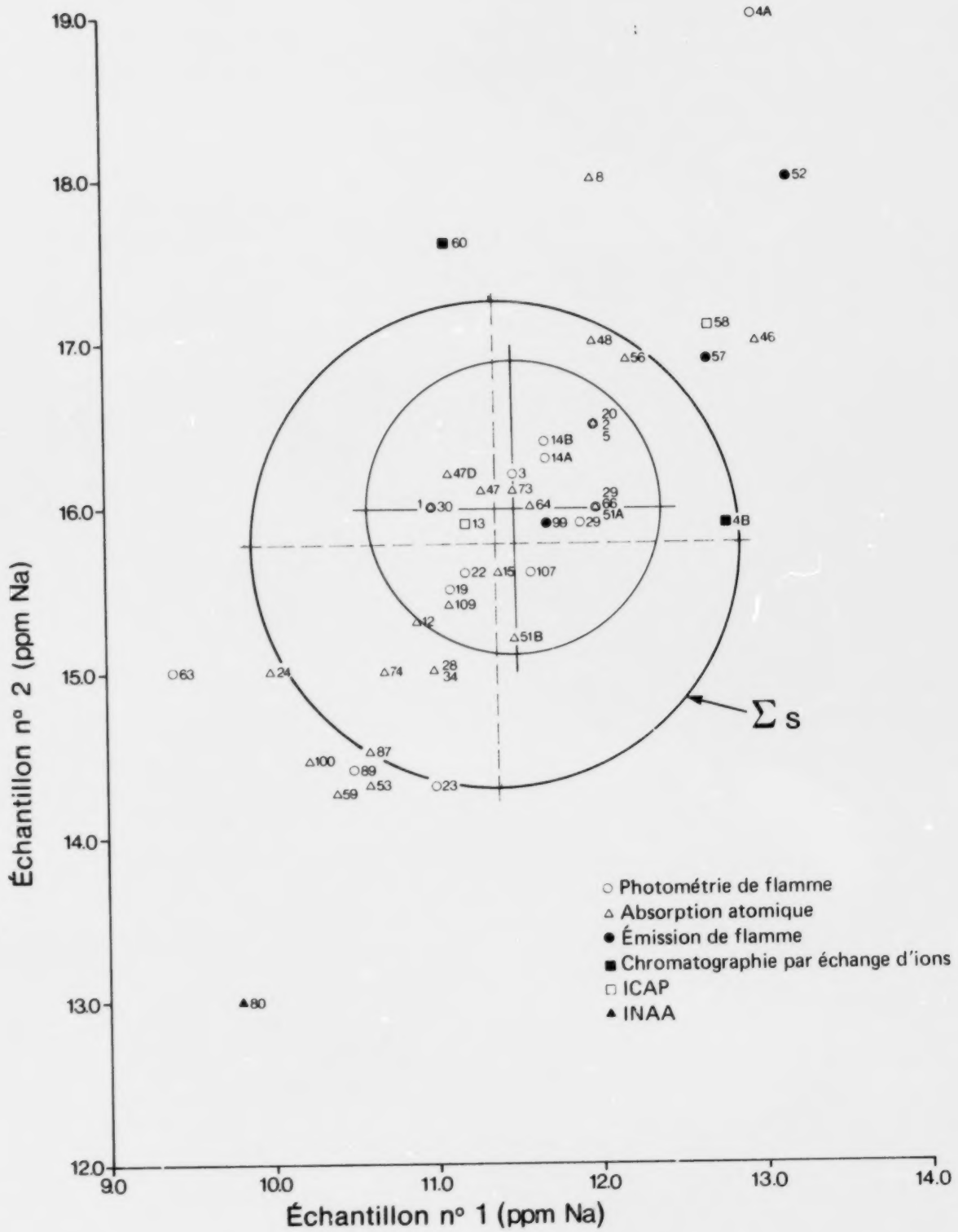

Figure 1. Graphique des échantillons appariés 1 et 2 pour le sodium.

quadrant III comme si la meilleure façon de les représenter consistait à tracer des lignes à 45° passant par l'un ou l'autre des centres des cercles. Cette tendance, en termes généraux, indique que les participants peuvent produire des résultats précis mais pas nécessairement exacts (10). Certains participants ont tendance à produire des résultats élevés précis mais biaisés (par exemple le laboratoire 52), alors que certains autres produisent des résultats faibles

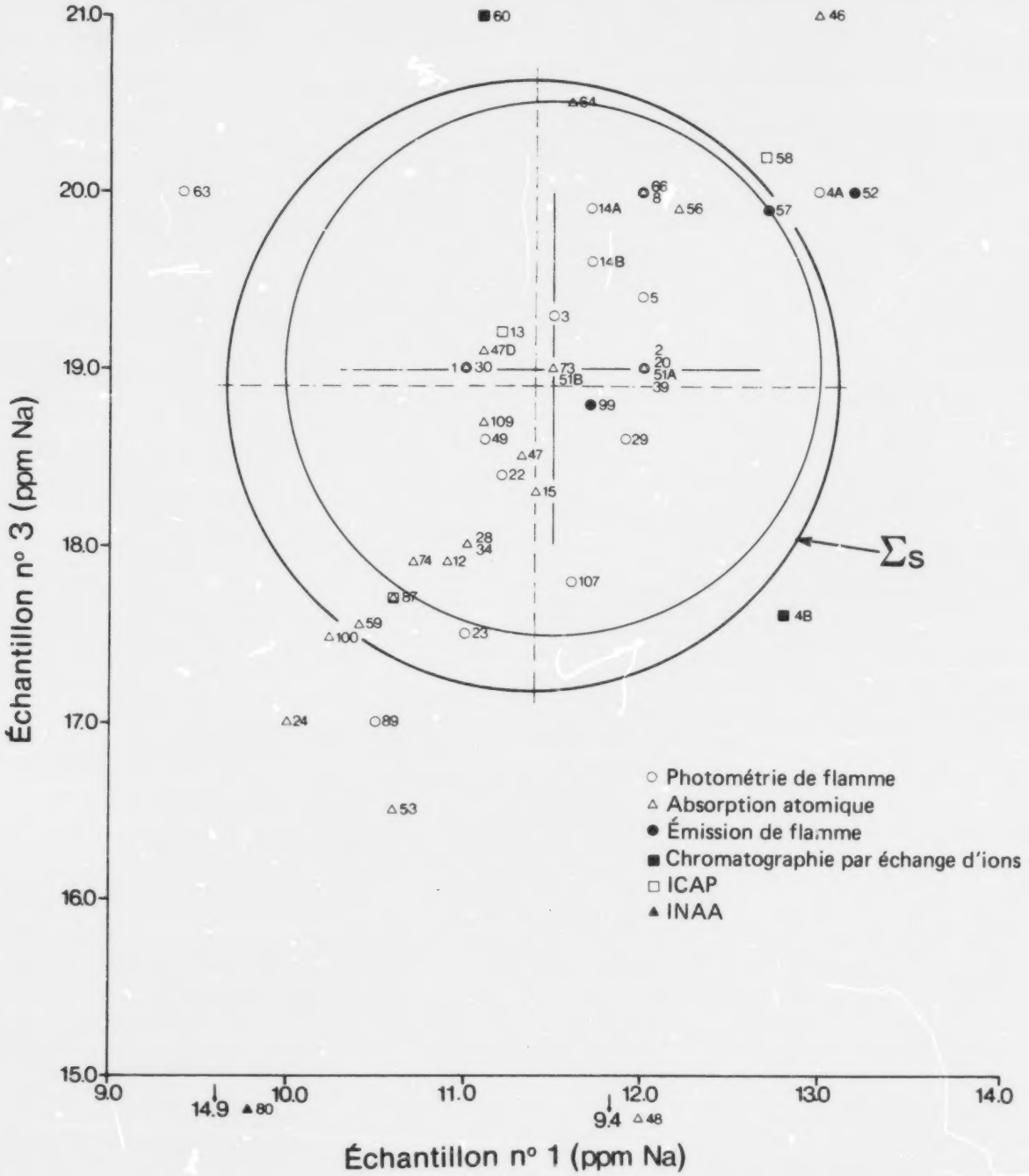

Figure 2. Graphique des échantillons appariés 1 et 3 pour le sodium.

précis mais aussi biaisés (par exemple le laboratoire 80). Il a été impossible de calculer l'exactitude absolue étant donné que les échantillons utilisés n'étaient pas des matériaux certifiés. Néanmoins, étant donné que les moyennes et les médianes sont très rapprochées l'une de l'autre et que les taux de récupération sont de 96 % à 98 %, il semble que les cercles Σs renferment les résultats appariés qui ont une précision et une exactitude acceptables. Les résultats appariés se trouvant à l'extérieur des cercles ont donc une exactitude douteuse (tableau 4).

La méthode de chromatographie par échange d'ions, représentée par des carrés pleins dans les figures, a été utilisée par deux laboratoires pour l'analyse du sodium. Le laboratoire 4B a eu une assez bonne performance : trois de ses paires de résultats étaient à l'intérieur des cercles Σs et une à l'extérieur. Le laboratoire 60, par contre, avait ses quatre paires de résultats à l'extérieur des cercles; il semblait présenter des erreurs systématiques appréciables (figures 3 et 4) ainsi que des erreurs aléatoires (figures 1 et 2).

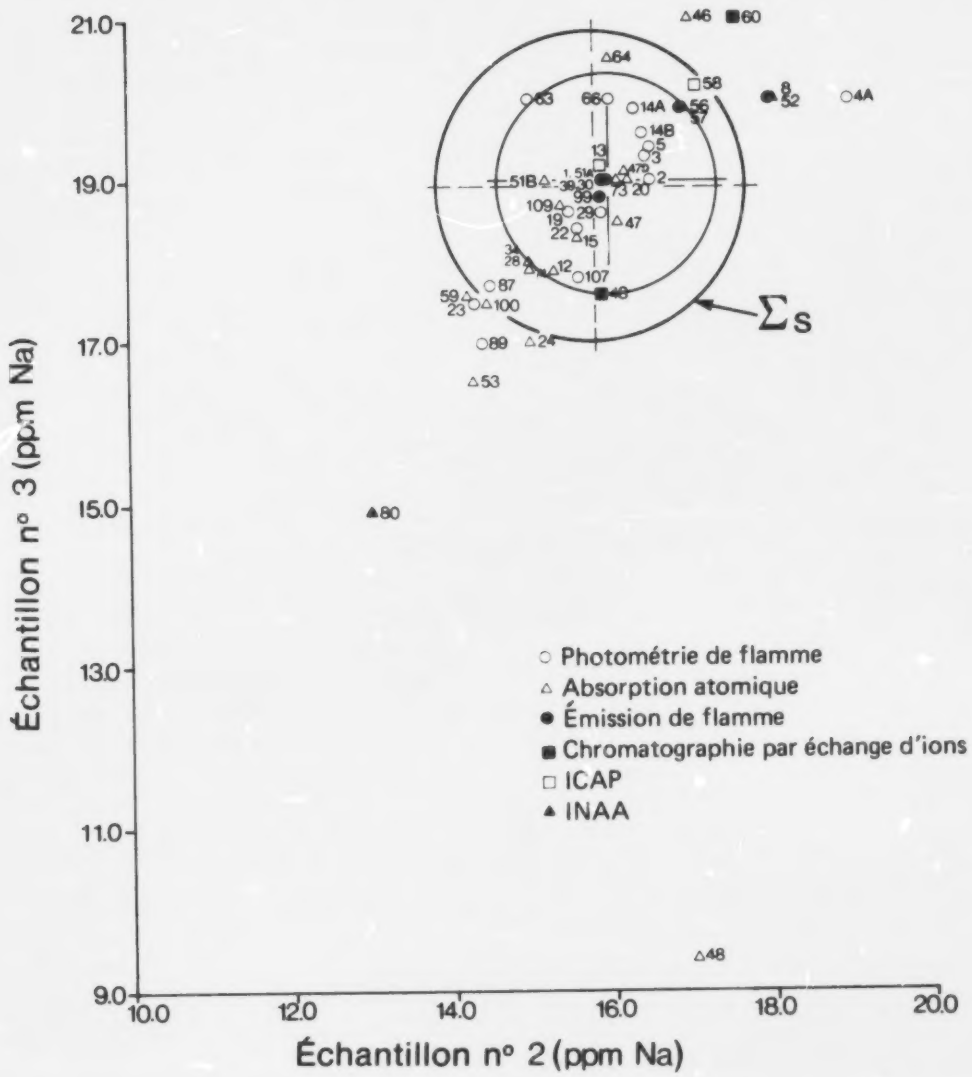

Figure 3. Graphique des échantillons appariés 2 et 3 pour le sodium.

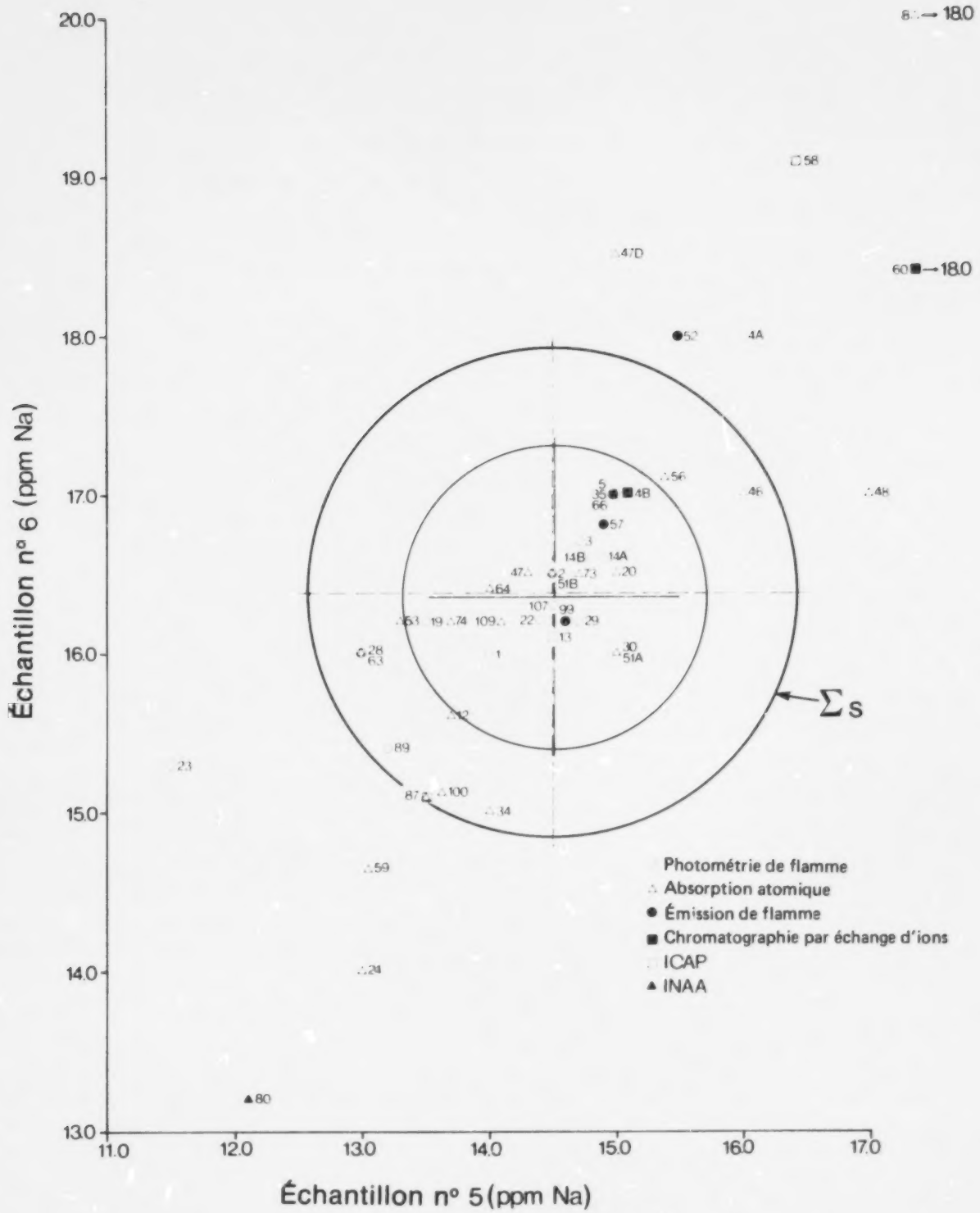

Figure 4. Graphique des échantillons appariés 5 et 6 pour le sodium.

Dans un autre cas, cependant, le laboratoire 4B a produit une paire de résultats se situant exceptionnellement dans le quadrant II (figure 2), ce qui porte à croire qu'il existe une certaine part d'erreur aléatoire. En opposition directe, considérons le laboratoire 4A qui a utilisé la photométrie de flamme pour l'analyse du sodium. Les quatre paires de résultats du laboratoire 4A se situent dans le quadrant I (figures 1 à 4) et à l'extérieur des cercles, ce qui indique une prédominance des erreurs systématiques. Il semble donc exister certaines erreurs aléatoires dans la méthode IC. On pourrait probablement tirer une conclusion plus valable si un plus grand nombre de participants avaient utilisé la chromatographie par échange d'ions.

Seul le laboratoire 80 a utilisé l'analyse par la méthode d'activation neutronique. Les résultats appariés se situent tous dans le quadrant III (figures 1 à 4) et indiquent qu'il existe des erreurs systématiques prononcées.

Deux participants ont utilisé la méthode plasma d'argon à couplage inductif. Le laboratoire 13 a produit d'excellents résultats, les quatre paires se situant à toute fin pratique en plein centre des cercles. Le laboratoire 58, par contre, semble présenter certaines erreurs systématiques, trois de ses paires de résultats se situant à l'extérieur des cercles Σs et dans le quadrant I.

La plupart des participants ont utilisé les méthodes plus classiques, telles que photométrie de flamme, absorption atomique et émission de flamme, et ils ont en général obtenu des résultats acceptables. Néanmoins, quelques laboratoires ont vraiment fourni des résultats trop faibles ou trop élevés (figures 1 à 4). Le tableau 4 résume tous les résultats douteux concernant le sodium, déterminés par le traitement d'échantillons appariés.

Jusqu'ici, les données interlaboratoires sur le sodium ont été traitées sur une base d'échantillons simples, puis d'échantillons appariés. Nous voulons maintenant traiter simultanément l'ensemble complet des données en utilisant la méthode de classement de base créée par Youden (9). Le tableau 5 montre les résultats du classement pour le sodium; il présente un résumé des valeurs marquées d'un indicateur et identifie les laboratoires ayant des erreurs systématiques prononcées. Les laboratoires ayant des rangs moyens faibles de 4.6 à 6.0 ont été marqués plusieurs fois de l'indicateur «VL» (*very low*, c'est-à-dire très faible), et on a déterminé qu'ils avaient des résultats faibles et biaisés de façon uniforme (partie supérieure du tableau). Les laboratoires ayant des rangs moyens élevés de 43.7 à 38.4 ont été marqués plusieurs fois de l'indicateur «VH» (*very high*, c'est-à-dire très élevé), et on a déterminé qu'ils avaient des résultats élevés biaisés (partie inférieure du tableau). Dans les laboratoires ayant des valeurs moyennes voisines de 24, on ne retrouve aucun, ou très peu, des six résultats analytiques marqués; en fait, ces laboratoires ont dû produire des résultats appariés bien délimités par les cercles la plupart du temps (figures 1 à 4).

Le tableau 6 résume les résultats d'évaluation obtenus à l'aide des divers tests statistiques. La fréquence de marquage de chaque test est donnée pour les laboratoires énumérés à la partie supérieure du tableau. Les laboratoires non marqués, qui ne produisent pas de résultats douteux, sont énumérés au bas du tableau.

Potassium

Les données analytiques fournies par les participants sont présentées au tableau 7 en plus des variables statistiques résultantes. Les moyennes et les médianes sont à toute fin pratique identiques et les taux de récupération varient de 98 % à 106 % pour les six échantillons. Le tableau 8 résume les résultats du traitement des échantillons simples.

Les figures 5 à 7 illustrent, dans le cas du potassium le diagnostic graphique des résultats appariés à partir des échantillons 1, 2 et 3. On n'a pas tenu compte des résultats obtenus à partir des échantillons 4, 5 et 6 étant donné que les concentrations étaient très différentes l'une de l'autre et différentes de celles des échantillons 1 à 3, de sorte qu'on n'a pu appliquer la méthode graphique de Youden. Comme dans le cas du sodium, les cercles identifiés par «Σs» ont comme centres les points d'intersection des lignes tracées à partir des moyennes et comme rayons les sommes des écarts-types. De même, les autres cercles sont rattachés aux médianes et à la variable Sg définie précédemment.

Les figures font nettement ressortir la présence d'erreurs systématiques pour certains laboratoires. Dans le cas du laboratoire 99, les trois points se situent dans le quadrant III, à l'extérieur des cercles, ce qui indique des erreurs systématiques négatives. On observe des erreurs systématiques positives pour les laboratoires 15, 52, 60, 74 et 89, qui ont des coordonnées dans le quadrant I, à l'extérieur des cercles d'acceptabilité. Le tableau 9 résume les résultats du traitement des échantillons appariés.

Les laboratoires 4B et 60 ont utilisé la chromatographie par échange d'ions et ils ont obtenu des résultats totalement différents. La méthode a été appliquée avec

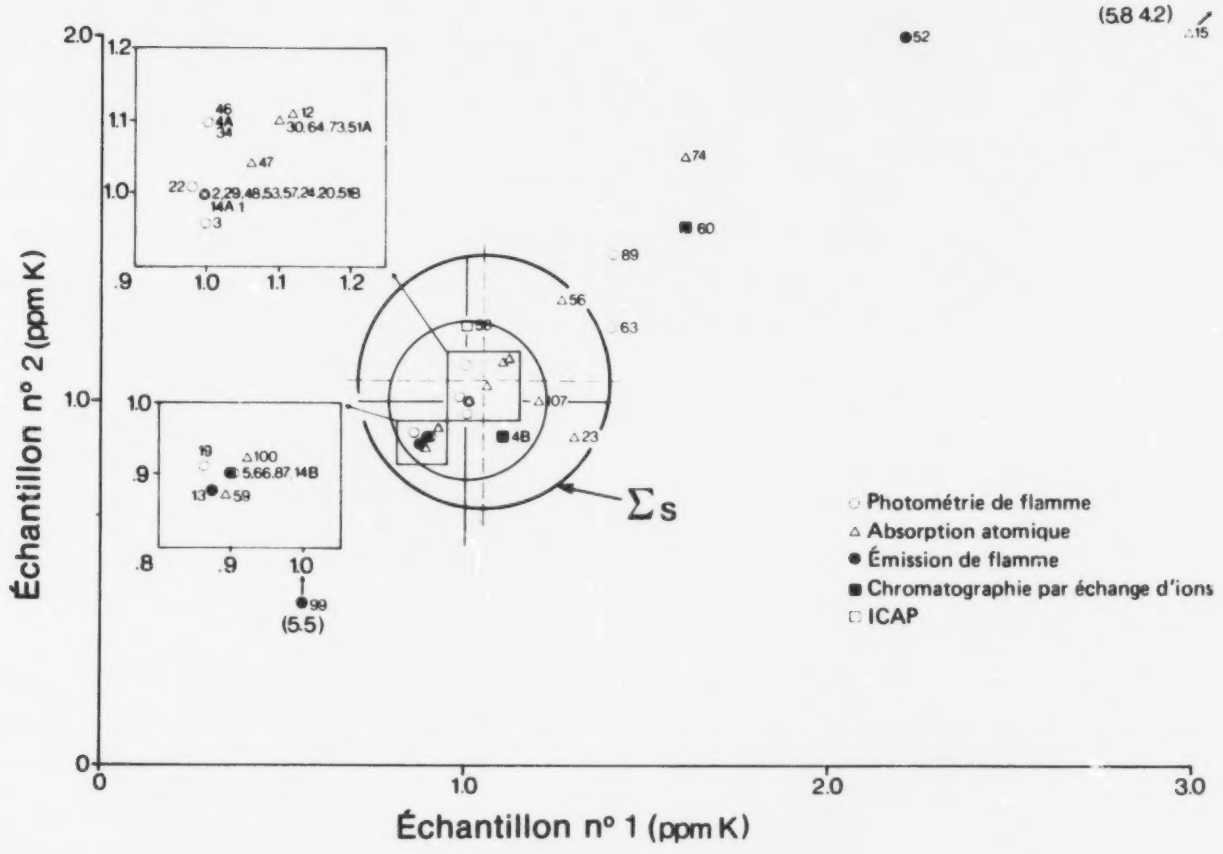

Figure 5. Graphique des échantillons appariés 1 et 2 pour le potassium.

succès par le laboratoire 4B, pour lequel les points cartésiens sont bien délimités par les cercles dans les figures 5 à 7. Par contre, le laboratoire 60 n'a pas connu autant de succès dans l'application de cette méthode, ses résultats étaient apparemment entachés d'erreurs systématiques positives importantes.

L'application de la méthode ICAP par le laboratoire 58 a donné des résultats appariés acceptables, comme le montre la position des points à l'intérieur des cercles, mais a donné deux résultats douteux pour les échantillons 4 et 5 (tableau 7). Cette constatation est de plus confirmée par le test de classement, d'après lequel les deux résultats sont très faibles (tableau 10).

L'opération de classement tient compte de chaque échantillon, classe chaque résultat analytique par rapport aux autres pour un même échantillon et fait le total des rangs pour chaque participant. Les rangs moyens sont ensuite calculés et disposés par ordre croissant, de sorte que le plus faible (en haut) et le plus élevé (en bas) puissent être respectivement identifiés sans difficulté comme résultat faible biaisé et résultat élevé biaisé. D'après le tableau 10, huit des participants (4 en haut, 4 en bas) présentent des erreurs systématiques importantes.

Il vaut la peine de remarquer que les laboratoires 19, 59 et 13 ont rarement été marqués d'un indicateur – en fait, seulement 4 résultats sur une possibilité de 18 ont été

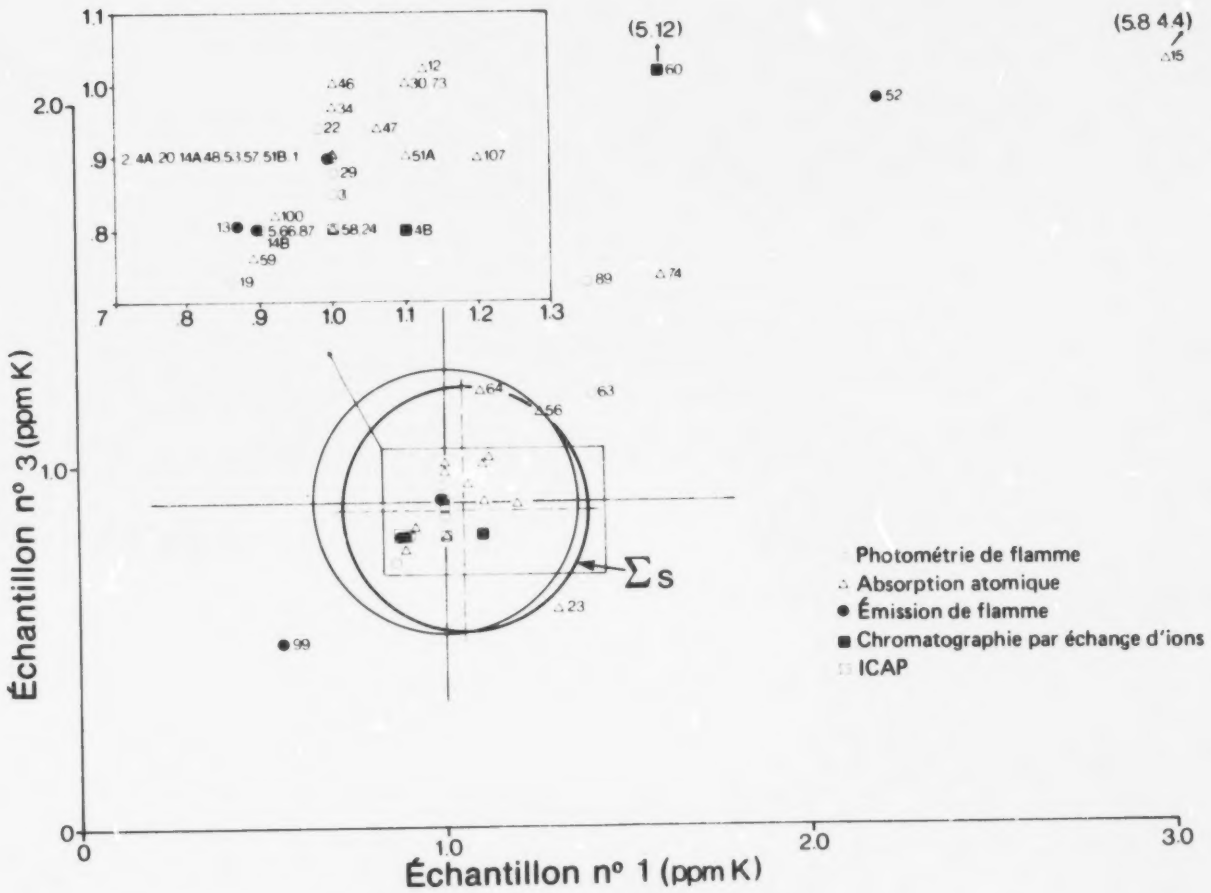

Figure 6. Graphique des échantillons appariés 1 et 3 pour le potassium.

marqués d'un «L» – par surcroît ils étaient classés comme résultats faibles biaisés (tableau 10). On a observé un phénomène similaire dans une étude précédente sur l'arsenic (8); un laboratoire semblait avoir une bonne performance, n'ayant aucune valeur aberrante et aucun résultat individuel inacceptable, mais d'après une opération de classement, ses résultats étaient des résultats faibles biaisés. Dans le cas présent, le laboratoire 59 n'a même pas un seul indicateur «L»; néanmoins, ses résultats sont classés comme résultats faibles biaisés. Un examen des données brutes montre qu'elles ne sont pas excessivement faibles mais qu'elles le sont de manière uniforme. Cette constatation montre une fois de plus l'utilité de la méthode de classement pour la détection des erreurs systématiques. Cependant, la méthode ne convient pas pour identifier les erreurs aléatoires comme on le verra plus loin dans l'étude du calcium.

D'autre part, le fait que les résultats d'un laboratoire ne soient pas identifiés comme «faibles biaisés» ou «élevés biaisés» ne signifie pas nécessairement que les éléments systématiques ont été totalement supprimés dans l'application de la méthode. Le tableau 10 illustre ce point dans le cas des laboratoires 56 et 89 qui n'ont pas été classés comme ayant des résultats biaisés mais auxquels on a attribué de nombreux indicateurs «VH» de résultats très élevés. Une comparaison avec le tableau 7 confirme encore cette observation.

Les laboratoires non marqués qui ne produisent aucun résultat douteux quelle que soit la méthode de traitement des données utilisée sont énumérés au tableau 11, dans lequel on donne aussi le résumé d'évaluation globale.

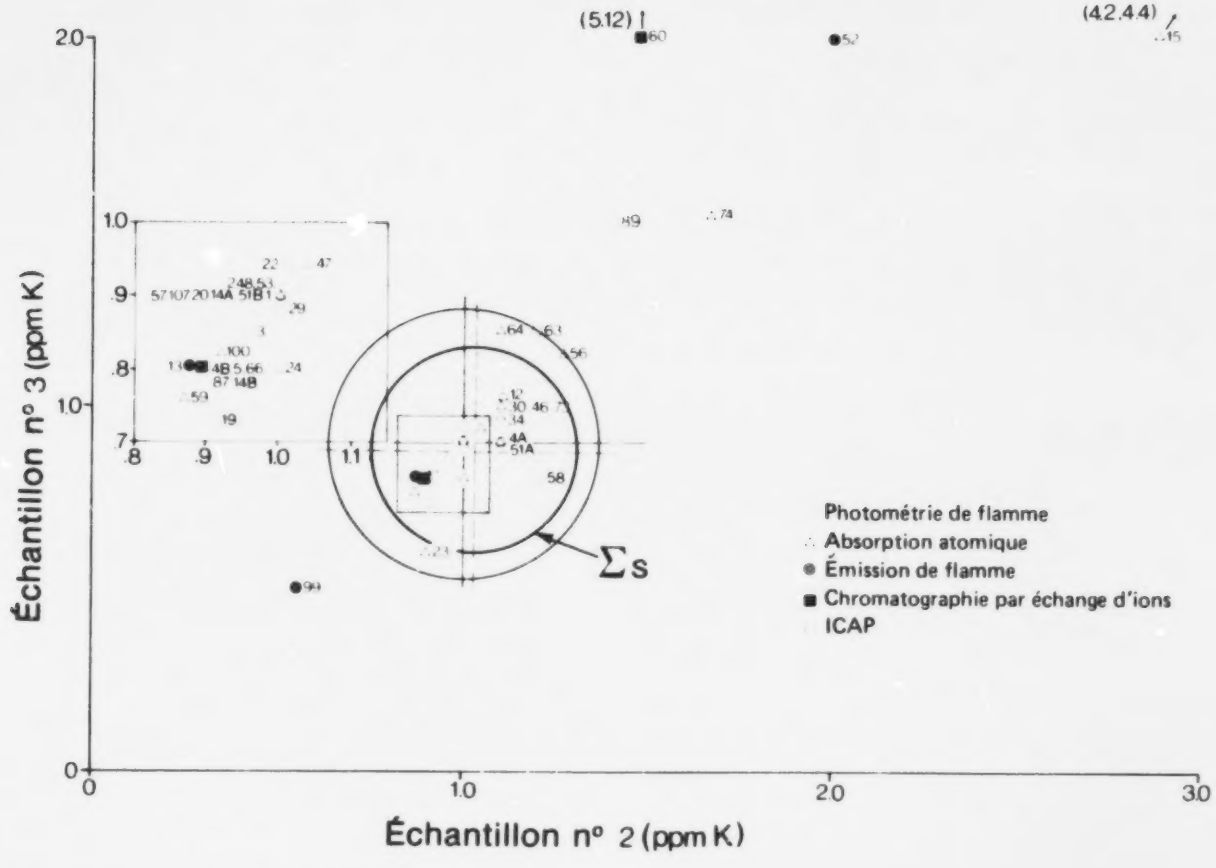

Figure 7. Graphique des échantillons appariés 2 et 3 pour le potassium.

Magnésium

Le tableau 12 présente les données interlaboratoires brutes de même que les valeurs de la médiane et de la moyenne ainsi que les autres variables statistiques connexes. Les résultats douteux y sont marqués par un «R» ou sont soulignés; ils sont résumés au tableau 13.

Les figures 8 à 11 présentent les graphiques des résultats appariés pour les échantillons 1 et 2, 1 et 3, 2 et 3, et 5 et 6. Comme précédemment, on a tracé deux cercles ayant comme centres les points d'intersection des lignes tracées à partir des moyennes et des médianes. Dans les quatre figures, les points sont une fois de plus dispersés le long des lignes imaginaires passant par les quadrants I et III, ce qui indique la présence d'erreurs systématiques, particulièrement dans le cas des points qui se situent régulièrement en dehors des cercles d'acceptabilité Σs. À titre d'exemple, les 4 points du laboratoire 66 se situent dans le quadrant III et ceux du laboratoire 58 dans le quadrant I.

Le laboratoire 19B a appliqué avec succès la chromatographie par échange d'ions, ses quatre points

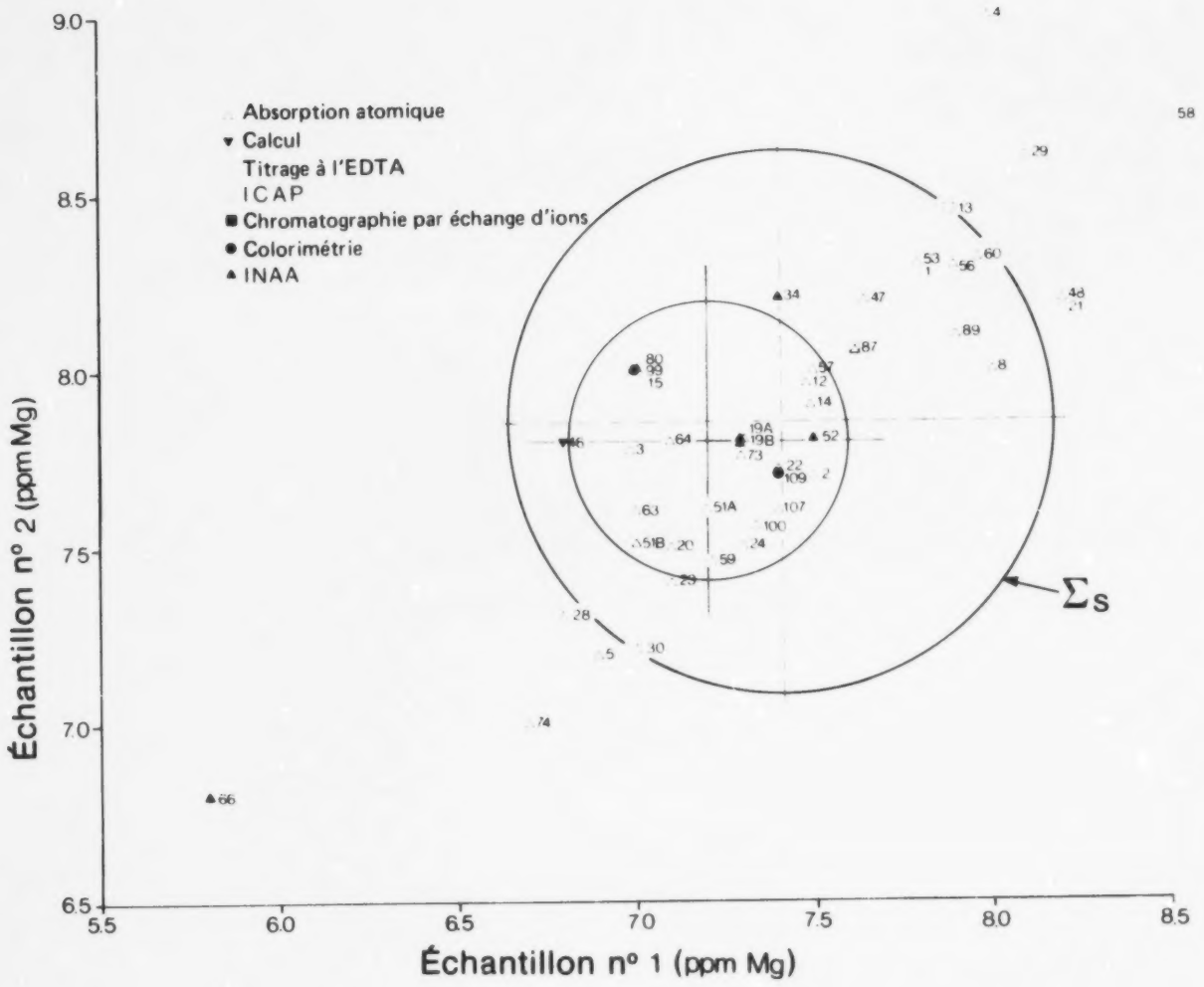

Figure 8. Graphique des échantillons appariés 1 et 2 pour le magnésium.

étant bien délimités par les cercles. Le laboratoire 80 a appliqué la méthode d'activation neutronique et les résultats obtenus sont aussi considérés acceptables puisqu'ils se situent à l'intérieur des cercles Σs.

Trois laboratoires ont utilisé la méthode à plasma mais ils ont obtenu des résultats très différents. Les quatre résultats appariés du laboratoire 87 étaient acceptables (bien délimités par le cercle Σs), alors que ceux du laboratoire 13 se situaient à la limite et que ceux du laboratoire 58 étaient nettement inacceptables.

La plupart des participants ont utilisé la spectrophotométrie d'absorption atomique et ils ont obtenu différents degrés de performance. D'autre part, un seul laboratoire, le laboratoire 22, a utilisé la colorimétrie et il a obtenu d'excellents résultats.

Les résultats du traitement des échantillons appariés sont énumérés au tableau 14. Les résultats du classement sont présentés au tableau 15. Il est intéressant de remarquer qu'un laboratoire a été identifié comme faible biaisé même s'il n'a été marqué qu'une seule fois d'un indicateur «L». Le tableau 16 résume tous les résultats d'évaluation.

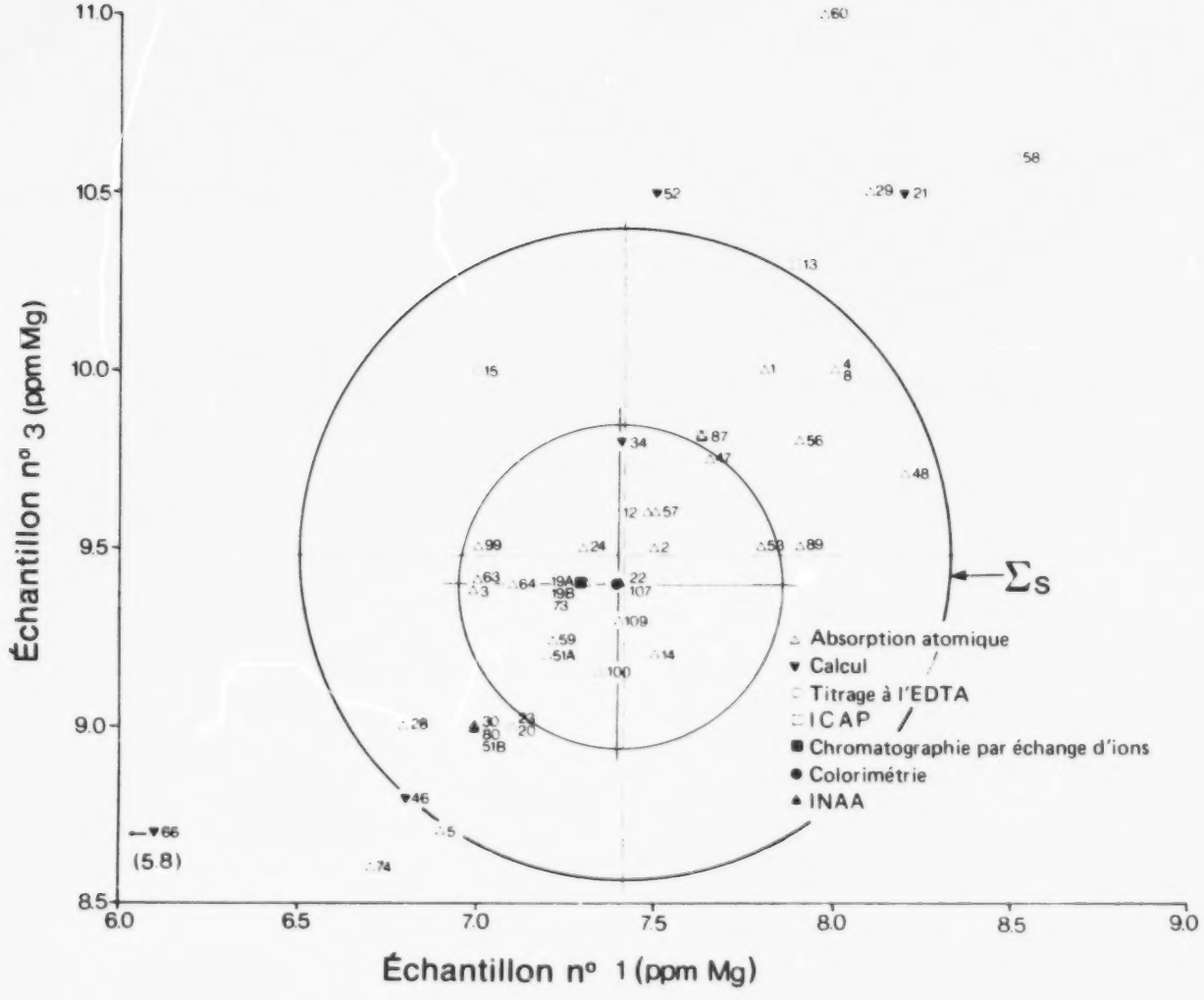

Figure 9. Graphique des échantillons appariés 1 et 3 pour le magnésium.

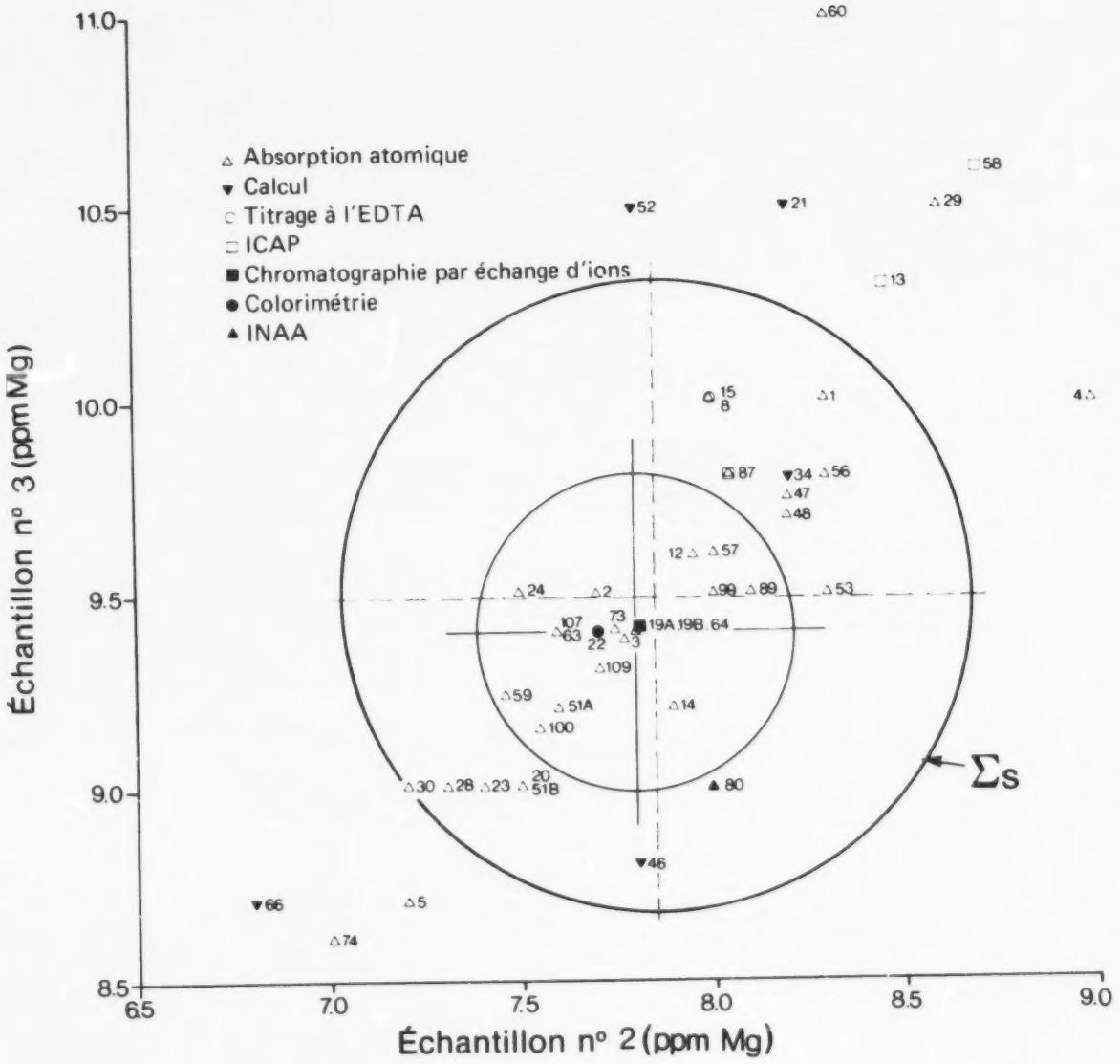

Figure 10. Graphique des échantillons appariés 2 et 3 pour le magnésium.

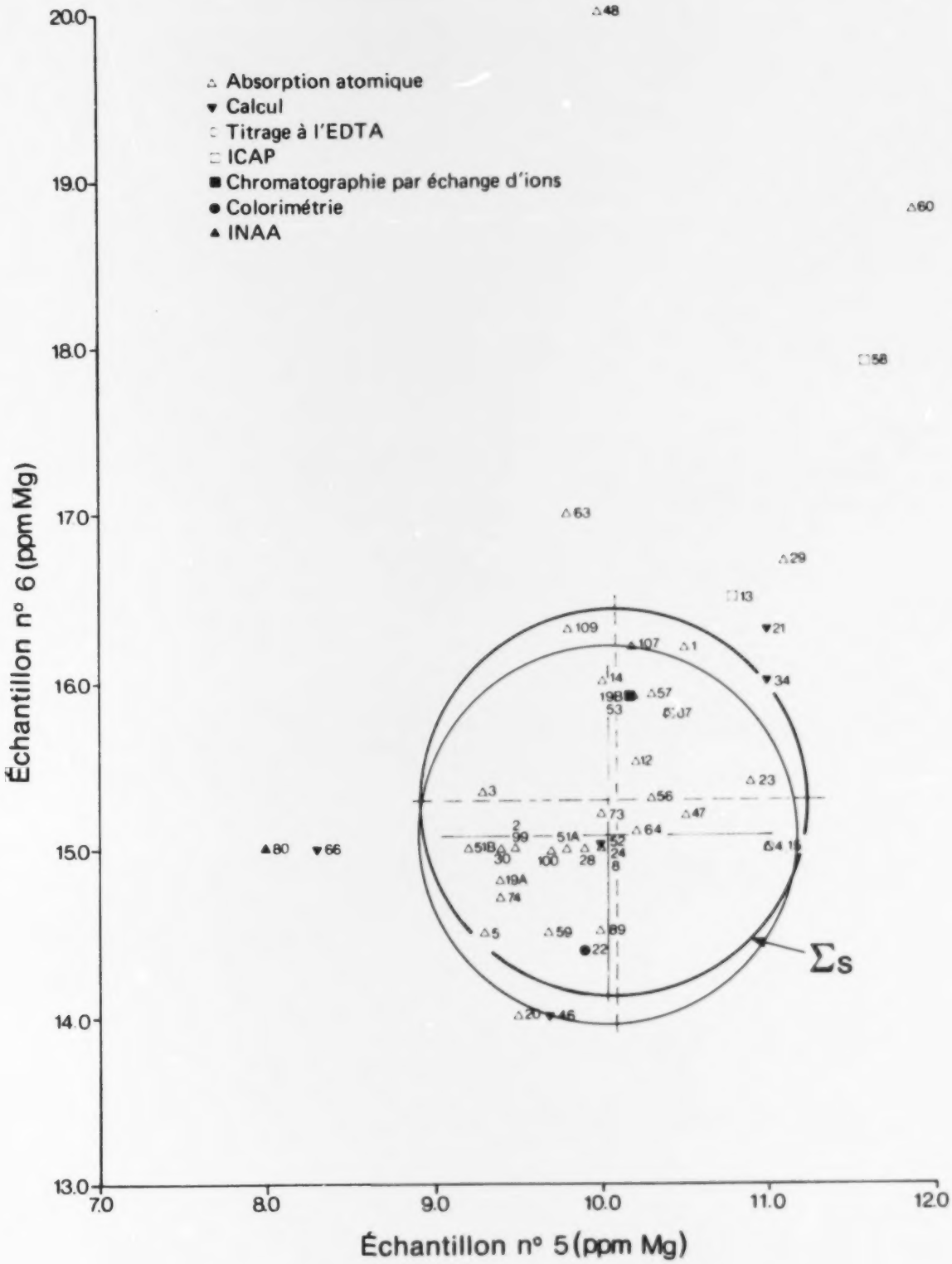

Figure 11. Graphique des échantillons appariés 5 et 6 pour le magnésium.

Calcium

Les données brutes sont présentées au tableau 17, et les résultats douteux détectés au cours du traitement des échantillons simples sont présentés au tableau 18.

Les figures 12 à 14 exposent les graphiques des résultats appariés pour les échantillons 1 et 2, 1 et 3, et 2 et 3 respectivement. D'après la distribution des points dans les quadrants I et III de ces figures, on peut déduire qu'il existe des éléments systématiques dans cet ensemble de données interlaboratoires.

Dans les trois figures, les points d'intersection des lignes tracées à partir des moyennes et ceux des lignes tracées à partir des médianes sont voisins, et ils constituent respectivement les centres des cercles Σs et Sg. Les résultats des laboratoires 58, 73 et 74 semblent être des résultats élevés biaisés; les points qui les représentent se situent dans le quadrant I et à l'extérieur des cercles. D'autre part, les résultats des laboratoires 60, 80 et 47D semblent être des résultats faibles biaisés, puisqu'ils se situent dans le quadrant III et à l'extérieur des cercles. Le laboratoire 4 présente certaines erreurs aléatoires prononcées puisque ses trois points sont à l'extérieur des cercles, deux se situant dans le quadrant II et un dans le quadrant III.

Le laboratoire 19B a appliqué avec succès la chromatographie par échange d'ions : tous ses résultats sont très près des moyennes et des médianes de tous les échantillons (figures 12 à 14 et tableau 17).

La méthode INAA a donné des résultats assez similaires bien que quelques-uns aient tendance à être faibles (tableau 17 et figures 12 à 14). Les laboratoires 13, 58 et 87 ont utilisé la méthode ICAP. Les résultats du laboratoire 87 sont à l'intérieur des cercles Σs, mais ceux des autres laboratoires, particulièrement le laboratoire 58, sont généralement à l'extérieur de ces cercles. La plupart des laboratoires ont utilisé la méthode d'absorption atomique et ils ont obtenu plus ou moins de succès.

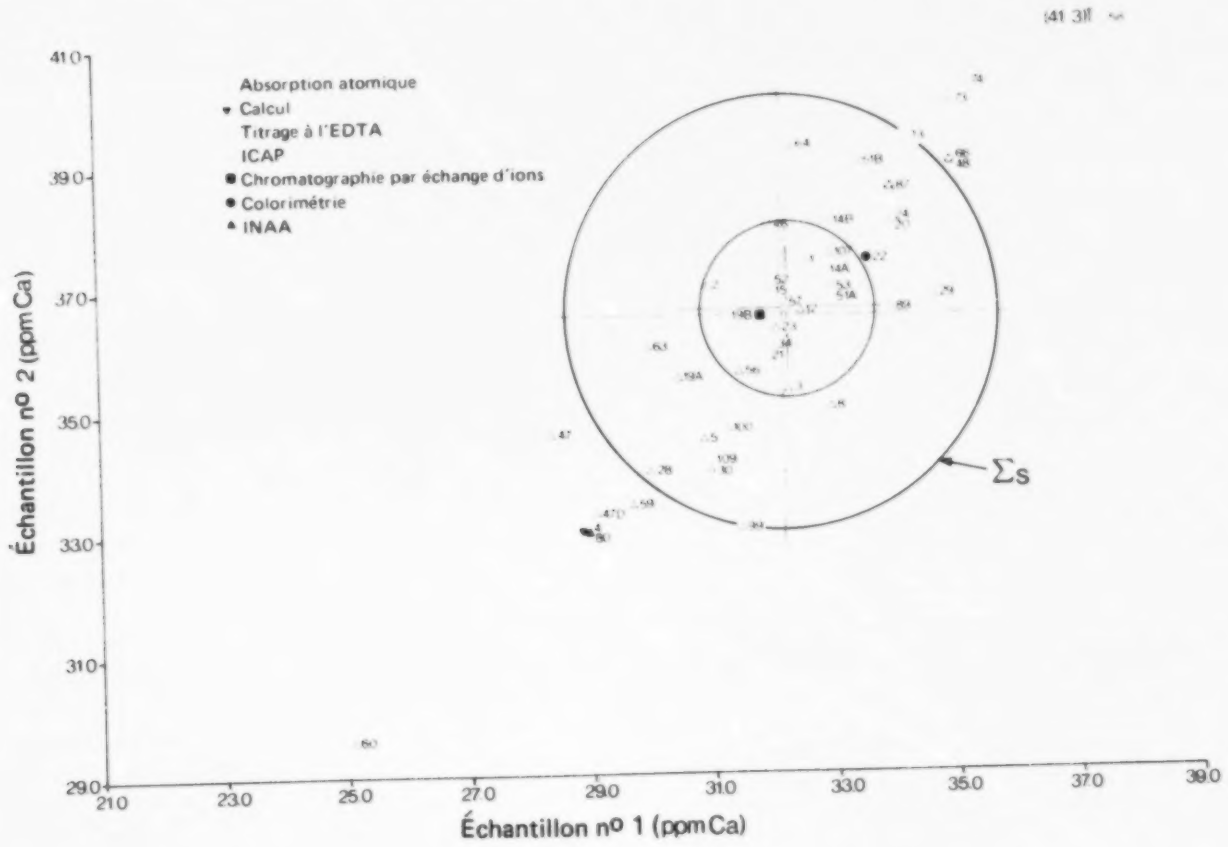

Figure 12. Graphique des échantillons appariés 1 et 2 pour le calcium.

Le tableau 19 résume les résultats du traitement des échantillons appariés. Les résultats du classement sont présentés au tableau 20, dans lequel on résume les résultats du marquage par un indicateur et on identifie les laboratoires qui ont des résultats biaisés prononcés. Il est à remarquer que les rangs moyens des laboratoires 63 et 99 sont voisins de la moyenne globale, bien que ces laboratoires aient été marqués de nombreuses fois de façon aléatoire d'un indicateur «L» ou «H» (tableau 20). Cette caractéristique montre une fois de plus que la méthode de classement permet d'identifier les erreurs systématiques mais pas les erreurs aléatoires. Tous les résultats d'évaluation sont résumés au tableau 21.

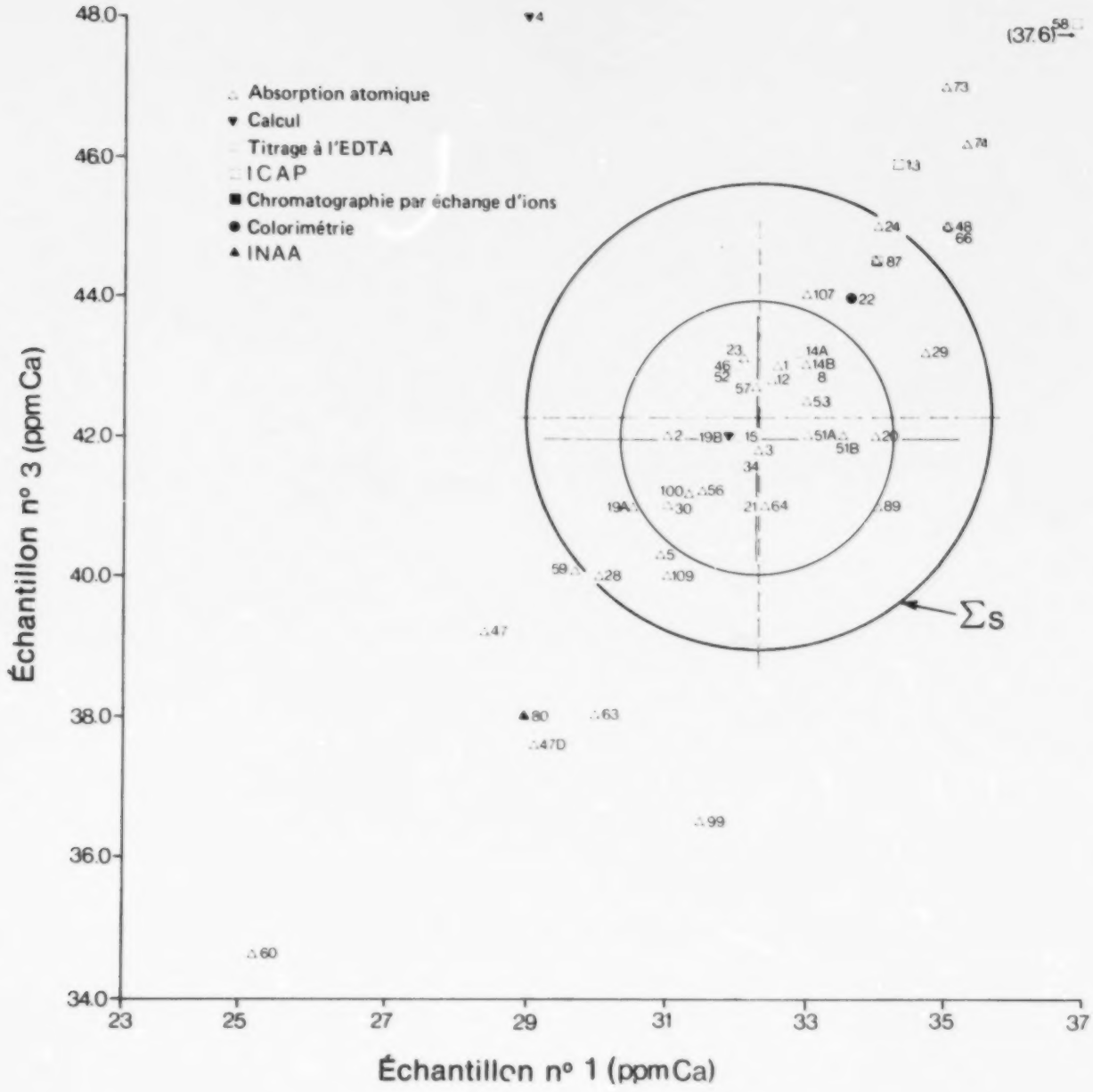

Figure 13. Graphique des échantillons appariés 1 et 3 pour le calcium.

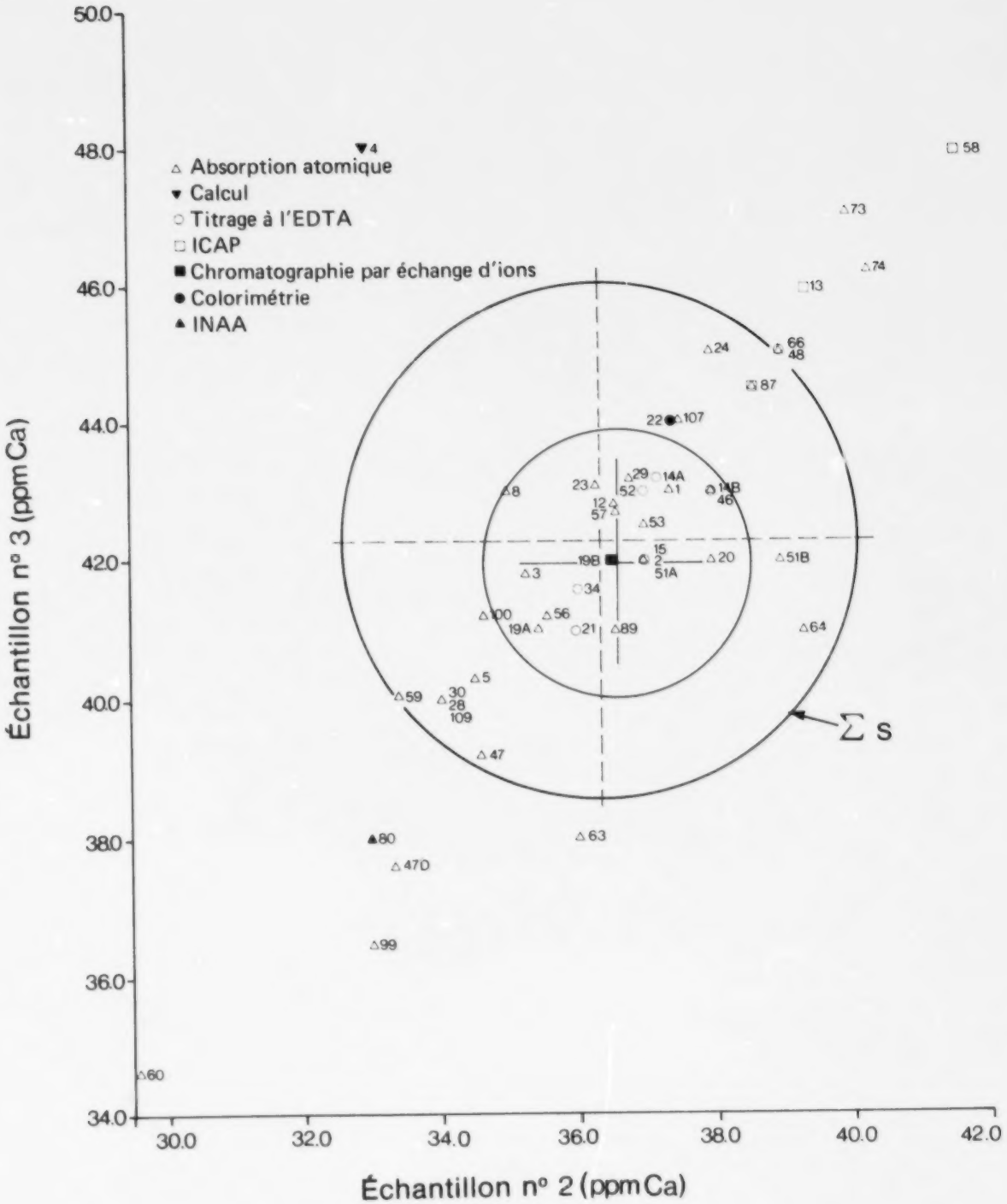

Figure 14. Graphique des échantillons appariés 2 et 3 pour le calcium.

Dureté

Le tableau 22 présente toutes les données brutes de même que les résultats douteux concernant les échantillons simples (marqués d'un «R», soulignés, ou les deux) et les variables statistiques (moyennes, médianes, S, C.V. en pourcentage, erreurs moyennes et taux de récupération en pourcentage). Les valeurs théoriques ont été calculées à l'aide de la formule suivante : dureté totale ≡ 2.497 Ca (ppm) + 4.117 Mg (ppm). Le tableau 23 résume les résultats statistiques des échantillons individuels.

La méthode de Youden de traitement des échantillons appariés est représentée aux figures 15 à 17 pour les échantillons 1, 2 et 3. Les figures contiennent les deux types de cercles définis précédemment. Les points sont aussi regroupés autour de la ligne imaginaire à 45° passant par les quadrants I et III et à toute fin pratique par les points d'intersection des lignes tracées à partir des moyennes et des médianes, ce qui indique la présence d'erreurs systématiques dans les résultats combinés représentés graphiquement sur chacune des figures.

Les résultats des laboratoires 58, 13, 73 et 48 se situent dans le quadrant I, à l'extérieur des cercles Σs, alors que ceux des laboratoires 59, 28, 80 et 47 sont dans le quadrant III, à l'extérieur des cercles Σs. À l'exception des points 73 et 47, qui ont été déterminés par titrage à l'EDTA, tous les points représentent des valeurs calculées de la dureté totale.

Le tableau 24 résume les résultats du traitement des échantillons appariés, et le tableau 25 les résultats du classement. Le résumé de l'évaluation globale est présenté au tableau 26.

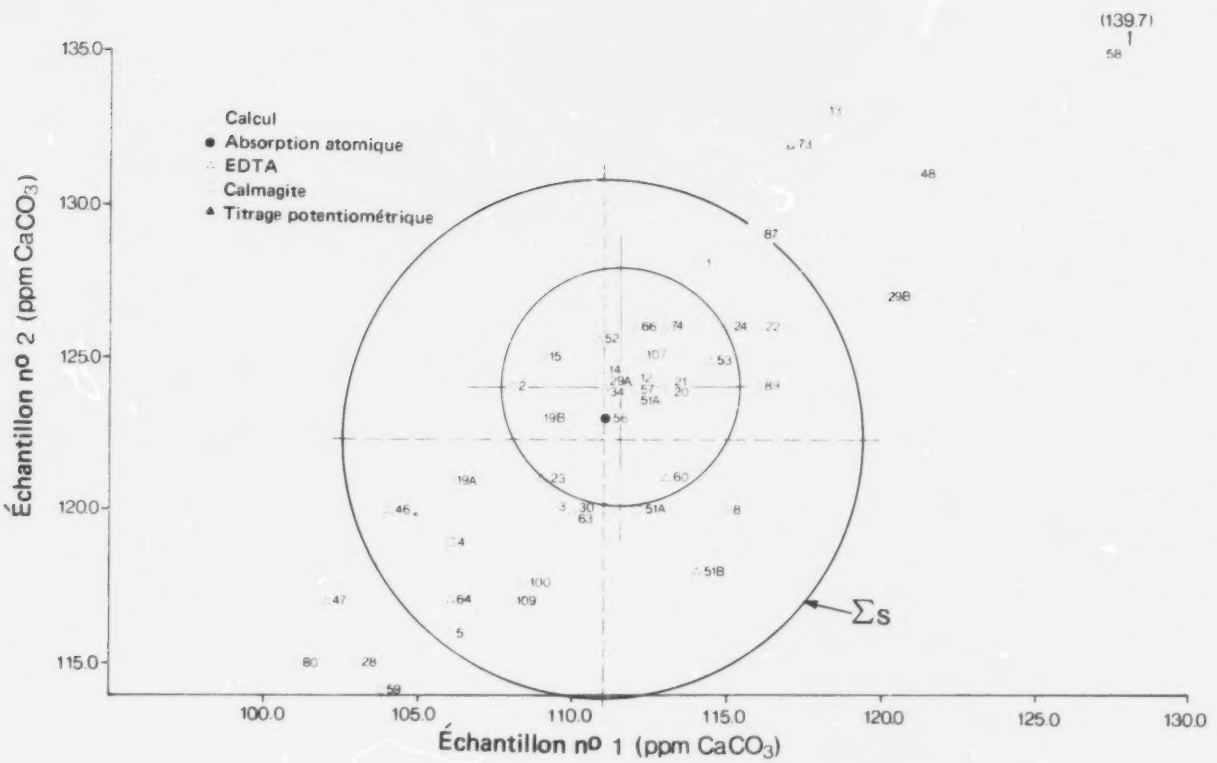

Figure 15. Graphique des échantillons appariés 1 et 2 pour la dureté totale.

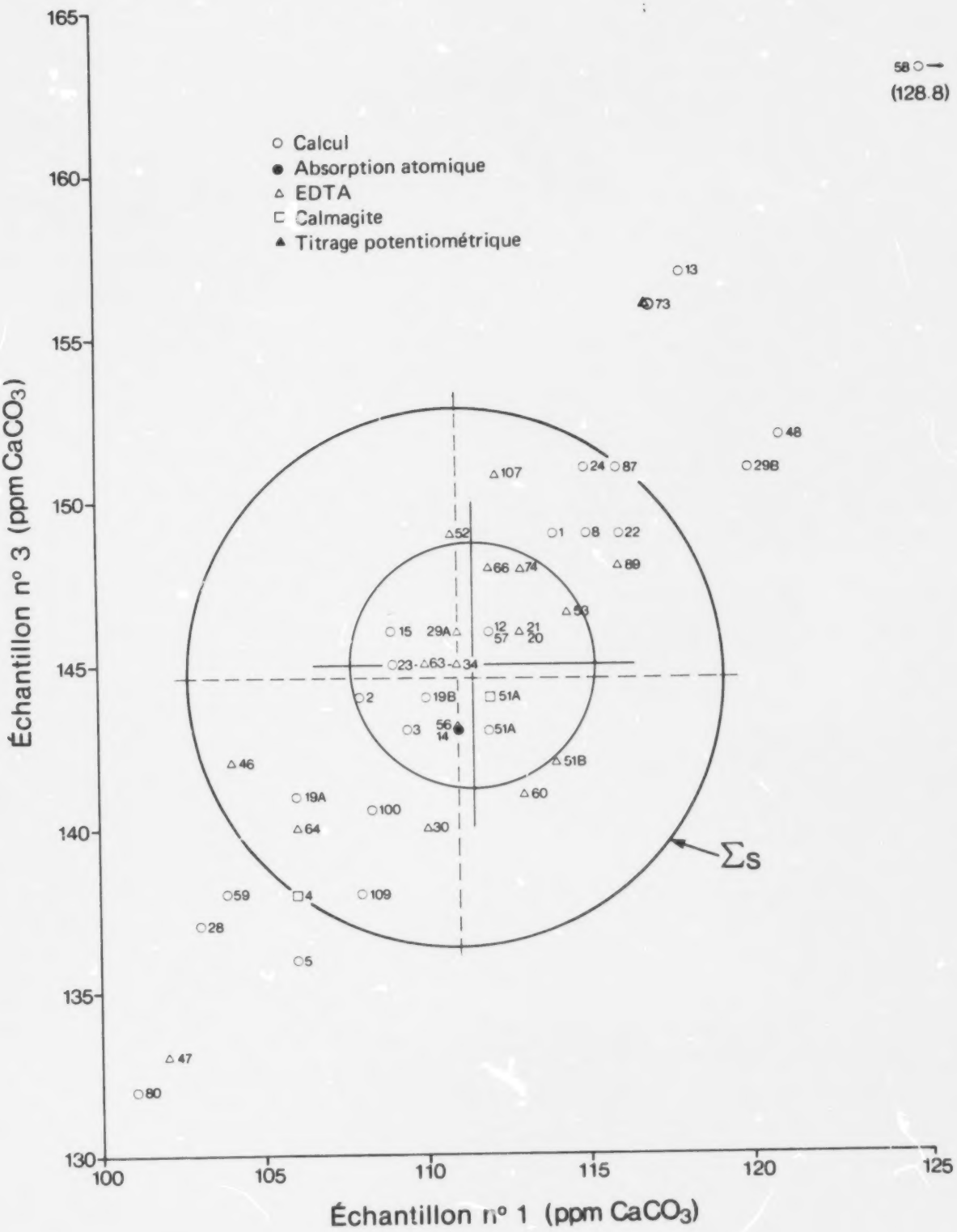

Figure 16. Graphique des échantillons appariés 1 et 3 pour la dureté totale.

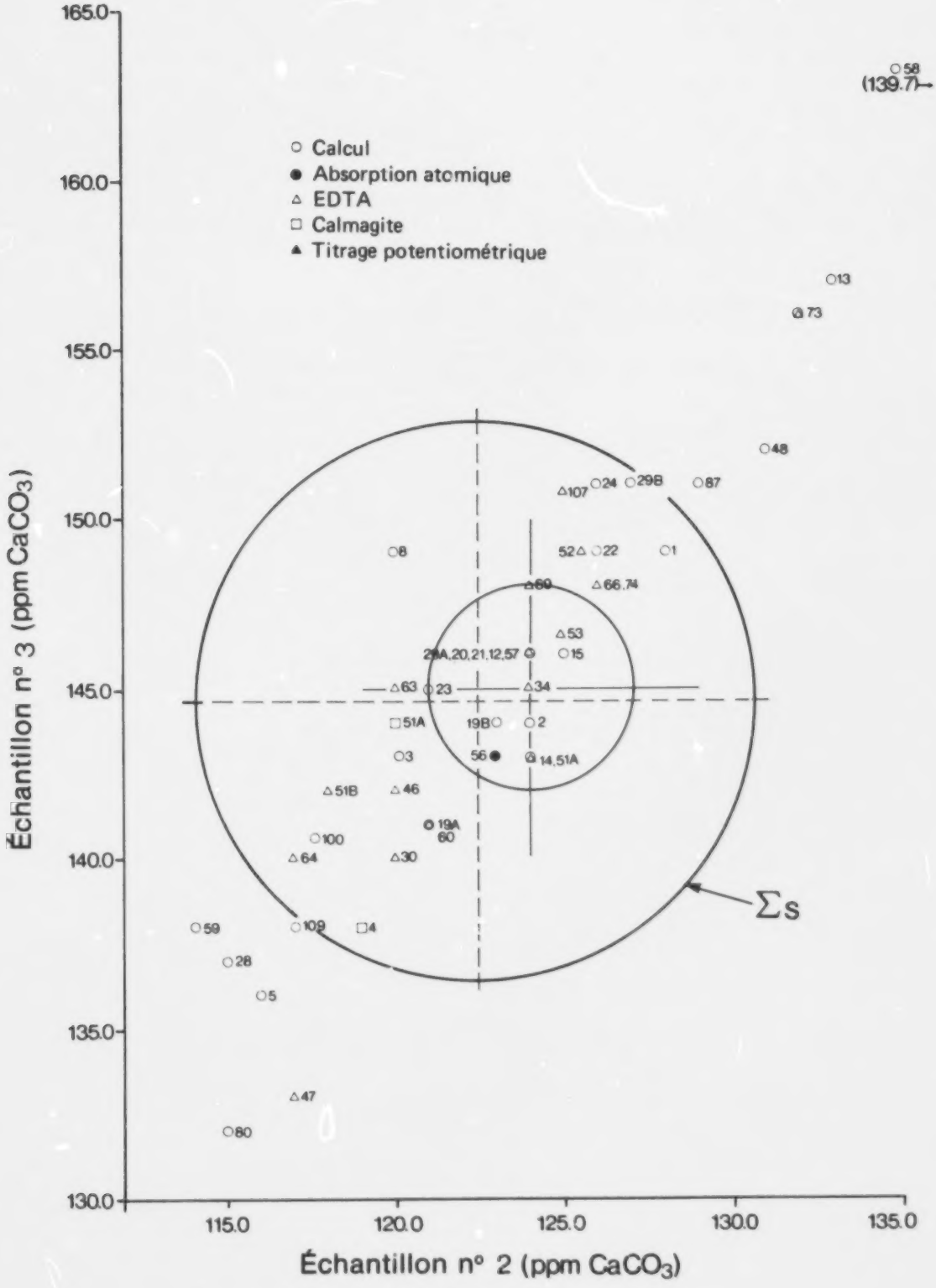

Figure 17. Graphique des échantillons appariés 2 et 3 pour la dureté totale.

Résumé de la performance des laboratoires

Pour chacun des cinq constituants étudiés, certains laboratoires ont eu une très bonne performance et leurs résultats n'ont pas été une seule fois marqués d'un indicateur au cours des nombreux essais statistiques de détection des valeurs aberrantes décrits précédemment. Un laboratoire dont les résultats sont soumis à 82 tests sans être marqués une seule fois d'un indicateur (6 échantillons, 5 paramètres, 4 tests différents) mérite des éloges. Trois laboratoires remplissent ces conditions. En effet, les laboratoires 12, 14 et 51A (tableau 27) ont obtenu la note parfaite de 5 sur 5. Les laboratoires 3, 8, 20, 34, 53, 56 et 57 ont aussi eu une très bonne performance. Dans leur cas, un seul des cinq paramètres a été marqué d'un indicateur. Le tableau 27 montre à quelle fréquence il y a eu absence de marquage pour les autres laboratoires.

Tableau 27. Résumé de la fréquence d'absence de marquage (U)

N° du laboratoire	Na	K	Mg	Ca	Dureté	Σu
1	U	U				2
2			U	U		2
3	U		U	U	U	4
4		U				1
5	U	U				2
8		U	U	U	U	4
12	U	U	U	U	U	5
13	U					1
14	U	U	U	U	U	5
15						0
19			U	U	U	3
20	U	U		U	U	4
21				U	U	2
22	U	U		U	U	4
23				U	U	2
24		U	U		U	3
28						0
29A	U	U			U	3
29B	U	U				2
30		U	U		U	3
34		U		U	U	3
39	U					1
46		U				1
47	U	U	U			3
48						0
51A	U	U	U	U	U	5
51B		U	U			2
52				U	U	2
53		U	U	U	U	4
56	U		U	U	U	4
57		U	U	U	U	4
58						0
59			U			1
60					U	1
63						0
64			U			1
66	U				U	2
73	U		U			2
74	U					1
80						0
87		U	U			2
89			U	U		2
99	U					1
100		U	U			2
107	U		U		U	3
109	U		U			2

Dans la présente étude, nous avons une fois de plus observé l'utilité et les limites de la méthode de classement de Youden (9). Cette technique est très commode pour détecter la présence d'erreurs systématiques mais elle n'est pas aussi commode pour la détection des erreurs aléatoires. D'autre part, la méthode de marquage par un indicateur en vue d'identifier les résultats douteux élevés ou faibles est commode pour détecter les erreurs aléatoires. Les deux méthodes se complètent donc. Lorsqu'une seule méthode est utilisée pour l'évaluation des données, il y a risque de faire une fausse évaluation de la performance des laboratoires et de la qualité des données. L'expérience acquise dans la présente étude nous fournit un autre exemple du choix adéquat des méthodes d'évaluation des données en vue d'éviter une évaluation trompeuse de la qualité des données et de la performance des laboratoires.

CONCLUSIONS

Les laboratoires participants ont utilisé des méthodes analytiques nouvelles en plus des méthodes classiques. Les résultats du traitement détaillé des données semblent indiquer que la plupart des méthodes permettent d'obtenir des résultats précis et exacts mais que le facteur déterminant est l'application de ces méthodes par les participants individuels.

De nombreux laboratoires ont eu une très bonne performance. Les laboratoires 12, 14 et 51A en particulier n'ont pas été marqués une seule fois d'un indicateur au cours des différents tests statistiques. Les laboratoires 12 et 51A ont utilisé la spectrométrie d'absorption atomique, alors que le laboratoire 14 a utilisé la photométrie de flamme, l'absorption atomique et le titrage à l'EDTA.

Le laboratoire 19 a utilisé avec succès la chromatographie par échange d'ions (IC) pour l'analyse du Mg et du Ca. Il a été le seul laboratoire à utiliser l'IC pour les cations bivalents. Le laboratoire 4 a aussi appliqué avec succès la méthode IC pour les cations monovalents.

L'étude interlaboratoires a été extrêmement utile car elle a fait ressortir les éléments suivants :

a) le besoin pour certains laboratoires de réévaluer sérieusement leurs méthodes internes de contrôle de la qualité (tableau 27);

b) normalement, ce n'est pas la méthode analytique en soi qui importe mais son application.

REMERCIEMENTS

Nous remercions sincèrement les gestionnaires et les analystes des laboratoires énumérés en annexe pour leur participation.

AUTRES SÉRIES DE RAPPORTS SUR LES ÉTUDES INTERLABORATOIRES

Traversy, W.J. et R.W. Wales. 1970. Interlaboratory quality control study No. 1: calcium, total hardness, sodium and potassium. *Report Series No. 12*, Direction des eaux intérieures, Ministère de l'Environnement, Ottawa.

Wales, R.W. et W.J. Traversy. 1972. Interlaboratory quality control study No. 2: total phosphate, organic nitrogen, nitrate nitrogen and organic carbon. *Report Series No. 19*, Direction générale des eaux intérieures, Ministère de l'Environnement, Ottawa.

Wales, R.W. et D.J. McGirr. 1973. Interlaboratory quality control study No. 3: copper, chromium, lead, manganese and zinc. *Report Series No. 21*, Direction générale des eaux intérieures, Ministère de l'Environnement, Burlington (Ontario).

McGirr, D.J. et R.W. Wales. 1973. Interlaboratory quality control study No. 4: arsenic, cadmium, cobalt, mercury and nickel. *Report Series No. 25*, Direction générale des eaux intérieures, Ministère de l'Environnement, Burlington (Ontario).

Wales, R.W. et D.J. McGirr. 1973. Interlaboratory quality control study No. 5: chromium, iron, molybdenum and vanadium. *Report Series No. 26*, Direction générale des eaux intérieures, Ministère de l'Environnement, Burlington (Ontario).

McGirr, D.J. 1974. Interlaboratory quality control study No. 6: specific conductance, pH, colour and residue. *Report Series No. 28*, Direction générale des eaux intérieures, Ministère de l'Environnement, Burlington (Ontario).

McGirr, D.J. et R.W. Wales. 1974. Interlaboratory quality control study No. 7: major cations and anions. *Report Series No. 30*, Direction générale des eaux intérieures, Ministère de l'Environnement, Burlington (Ontario).

McGirr, D.J. et R.W. Wales. 1975. Interlaboratory quality control study No. 9: copper, cadmium, aluminum, strontium and mercury. *Report Series No. 34*, Direction générale des eaux intérieures, Ministère de l'Environnement, Burlington (Ontario).

McGirr, D.J. 1975. Interlaboratory quality control study No. 10: turbidity and filterable and nonfilterable residue. *Report Series No. 37*, Direction générale des eaux intérieures, Ministère de l'Environnement, Burlington (Ontario).

McGirr, D.J. et J. Carron. Interlaboratory quality control study No. 11: boron, fluoride and silica. Direction générale des eaux intérieures, Ministère de l'Environnement, Burlington (Ontario). Rapport non publié.

Carron, J.M. et K.I. Aspila. 1976. Interlaboratory quality control studies Nos. 12 and 13: aluminum, cadmium, chromium, cobalt, copper, lead, iron, manganese, nickel and zinc *Report Series No. 44*, Direction générale des eaux intérieures, Ministère de l'Environnement, Burlington (Ontario).

Carron, J.M. et K.I. Aspila. 1978. Interlaboratory quality control study No. 14. Major ions: calcium, magnesium, sodium, potassium, hardness, alkalinity, chloride, sulphate and nitrate. *Report Series No. 51*, Direction générale des eaux intérieures, Pêches et Environnement Canada, Burlington (Ontario).

Aspila, K.I. et J.M. Carron. 1978. Interlaboratory quality control study No. 15: total phosphorus in natural waters. *Report Series No. 52*, Direction générale des eaux intérieures, Pêches et Environnement Canada, Burlington (Ontario).

Aspila, K.I. et J.M. Carron. 1978. Interlaboratory quality control study No. 16: total mercury in natural waters. *Report Series No. 53*, Direction générale des eaux intérieures, Pêches et Environnement Canada, Burlington (Ontario).

Aspila, K.I. et J.M. Carron. Interlaboratory quality control studies Nos. 17 and 20: PCBs in standards and sediment extracts. Direction générale des eaux intérieures, Environnement Canada, Burlington (Ontario). Rapport non publié.

Aspila, K.I. et J.M. Carron. 1979. Interlaboratory quality control study No. 18: total mercury in sediments. *Report Series No. 61*, Direction générale des eaux intérieures, Environnement Canada, Burlington (Ontario).

Aspila, K.I. et J.M. Carron. 1979. Interlaboratory quality control study No. 19: total mercury in water, low-level concentrations. *Report Series No. 62*, Direction générale des eaux intérieures, Environnement Canada, Burlington (Ontario).

Aspila, K.I. Interlaboratory quality control study No. 21: cobalt, copper, iron, nickel, lead and zinc in water. Direction générale des eaux intérieures, Environnement Canada, Burlington (Ontario). Rapport non publié.

Agemian, H. et A.S.Y. Chau. 1980. Étude interlaboratoires nº 24 de contrôle de la qualité : analyse de huit herbicides acides dans des échantillons d'eaux douces. *Étude nº 67, Série des rapports généraux*, Direction

générale des eaux intérieures, Environnement Canada, Burlington (Ontario).

Lee, H.B. et A.S.Y. Chau. 1981. Étude nationale interlaboratoires nº 25 de contrôle de la qualité : les BPC dans les sédiments humides. *Étude nº 71, Série des rapports généraux*, Direction générale des eaux intérieures, Environnement Canada, Burlington (Ontario).

Cheam, V. et K.I. Aspila. 1980. Étude interlaboratoires de contrôle de la qualité nº 26 : dosage de l'arsenic et du sélénium dans l'eau. *Étude nº 68, Série des rapports généraux*, Direction générale des eaux intérieures, Environnement Canada, Burlington (Ontario).

Lee, H.B. et A.S.Y. Chau. 1981. Étude nationale interlaboratoires nº 27 de contrôle de la qualité : les BPC dans les sédiments naturels pollués asséchés. *Étude nº 72, Série des rapports généraux*, Direction générale des eaux intérieures, Environnement Canada, Burlington (Ontario).

ÉTUDES INTERLABORATOIRES EN PRÉPARATION

Aspila, K.I. Interlaboratory quality control study No. 22: mercury in analytical reference sediment WQB-1.

Aspila, K.I. Interlaboratory quality control study No. 23: metals in analytical reference sediment WQB-2.

Aspila, K.I. et Haig Agemian. National interlaboratory quality control study No. 28: arsenic and selenium in soils and sediments.

Cheam, V. et A.S.Y. Chau. National interlaboratory quality control study No. 30: chloride, sulphate, nitrate and nitrite, reactive silica, and fluoride in natural and spiked water samples.

Lee, H.B. et A.S.Y. Chau. National interlaboratory quality control study No. 31: analysis of PCBs in sediment extracts and standard solutions.

RÉFÉRENCES

1. Traversy, W.J. et R.W. Wales. 1970. Interlaboratory quality control study No. 1: calcium, total hardness, sodium and potassium. Report Series No. 12, Direction des eaux intérieures, Ministère de l'Environnement, Ottawa.

2. McGirr, D.J. et R.W. Wales. 1974. Interlaboratory quality control study No. 7: major cations and anions. Report Series No. 30, Direction générale des eaux intérieures, Ministère de l'Environnement, Burlington (Ontario).

3. Carron, J.M. et K.I. Aspila. 1978. Interlaboratory quality control study No. 14. Major ions: calcium, magnesium, sodium, potassium, hardness, alkalinity, chloride, sulphate and nitrate. Report Series No. 51, Direction générale des eaux intérieures, Pêches et Environnement Canada, Burlington (Ontario).

4. Cheam, V. et A.S.Y. Chau. 1982. Manual for the bimonthly inter-regional quality control studies. Document nº 48-AMD-6-82-VC de l'INRE.

5. Greenberg, A.E., N. Moskowitz, B.R. Tamplin et J. Thomas. 1969. Chemical reference samples in water laboratories. J. Am. Water Works Assoc. 61: 599.

6. Greenberg, A.E. 1961. Use of reference samples in evaluating water laboratories. Public Health Rep. 76: 783.

7. Grubbs, F.E. 1969. Procedures for detecting outlying observations in samples. Technometrics, 11(1): 1.

8. Cheam, V. et K.I. Aspila. 1980. Étude interlaboratoires de contrôle de la qualité nº 26 : dosage de l'arsenic et du sélénium dans l'eau. Étude nº 68, Série des rapports généraux, Direction générale des eaux intérieures, Environnement Canada, Burlington (Ontario).

9. Youden, W.J. 1969. Ranking Laboratories by Round-robin Tests, Precision Measurement and Calibration, p. 165-169. Pub. spéciale NBS 300, Vol. 1, U.S. GPO, Washington, D.C.

10. Youden, W.J. 1959. Graphical diagnosis of interlaboratory test results. Industrial Quality Control, 15: 24.

Tableaux 2 à 26

Tableau 2. Résultats analytiques pour le sodium*

N° du laboratoire	Méthode	Limite de détection	Résultats par échantillon (mg/L)					
			1	2	3	4	5	6
1	Photométrie de flamme	0.1	11.0	16.0	19.0	1.30	14.0	16.0
2	Photométrie de flamme	0.1	12.0	16.5	19.0	1.90	14.50	16.50
3	Photométrie de flamme		11.5	16.2	19.3	1.40	14.70	16.70
4A	Photométrie de flamme	<1.0	13.0 R	19.0 R	20.0	2.00	16.00	18.00
4B	IC		12.8	15.9	17.6	1.40	15.10	17.00
5	Photométrie de flamme	0.1	12.0	16.5	19.4	1.30	15.00	17.00
8	Absorption atomique	10.0	12.0	18.0 R	20.0	<10.00	18.00	20.00 R
12	Absorption atomique	0.1	10.9	15.3	17.9	1.25	13.70	15.60
13	ICAP	0.030	11.2	15.9	19.2	1.22	14.50	16.10
14A	Photométrie de flamme	0.2	11.7	16.3	19.9	1.30	14.90	16.60
14B	Photométrie de flamme	0.2	11.7	16.4	19.6	1.30	14.80	16.60
15	Absorption atomique	0.1	11.4	15.6	18.3	1.00 R	13.50	
19	Photométrie de flamme	0.1	11.1	15.5	18.6	1.20	13.50	16.20
20	Absorption atomique	0.1	12.0	16.5	19.0	1.20	15.0	16.50
22	Photométrie de flamme	<0.5	11.2	15.6	18.4	1.10	14.40	16.20
23	Photométrie de flamme	0.1	11.0	14.3	17.5	1.30	11.50 R	15.30
24	Absorption atomique	1.0	10.0	15.0	17.0	1.00 R	13.0	14.0 R
28	Absorption atomique	0.5	11.0	15.0	18.0	1.00 R	13.0	16.0
29	Photométrie de flamme		11.9	15.9	18.6	1.20	14.70	16.20
30	Absorption atomique	0.05	11.0	16.0	19.0	1.60	15.0	16.0
34	Absorption atomique	0.5	11.0	15.0	18.0	1.30	14.0	15.0
39	Émanation de flamme		12.0	16.0	19.0	1.20	15.0	17.0
46	Absorption atomique	1.0	13.0 R	17.0	21.0 R	2.0	16.0	17.0
47	Absorption atomique	0.002	11.3	16.1	18.5	1.20	14.30	16.50
47D	Absorption atomique	0.002	11.1	16.2	19.1	1.18	15.00	18.50
48	Absorption atomique	<0.1	12.0	17.0	9.4 R	1.40	17.0	17.0
51A	Absorption atomique	0.1	12.0	16.0	19.0	1.20	15.0	16.0
51B	Absorption atomique	0.1	11.5	15.2	19.0	0.90 R	14.50	16.50
52	Émanation de flamme	0.005	13.2 R	18.0 R	20.0	2.10 R	15.50	18.0
53	Absorption atomique	0.1	10.6	14.3	16.5	1.30	13.30	16.20
56	Absorption atomique	1.0	12.2	16.9	19.9	1.30	15.40	17.10
57	Émanation de flamme	0.2	12.7	16.9	19.9	1.40	14.90	16.80
58	ICAP	0.1	12.7	17.1	20.2	1.40	16.40	19.10
59	Absorption atomique	0.05	10.4	14.25 R	17.55	1.11	13.05	14.65
60	IC	0.05	11.1	17.6	21.0 R	1.34	18.00	18.40
63	Photométrie de flamme	0.05	9.4 R	15.0	20.0	1.00 R	13.0	16.0
64	Absorption atomique	<0.01	11.6	16.0	20.5 R	1.70	14.00	16.40
66	Photométrie de flamme	0.1	12.0	16.0	20.0	1.50	15.0	17.0
73	Absorption atomique	0.1	11.5	16.1	19.0	1.22	14.70	16.50
74	Absorption atomique	0.02	10.7	15.0	17.9	1.20	13.70	16.20
80	INAA	0.5	9.8 R	13.0 R	14.9	1.30	12.10 R	13.20 R
87	ICAP/absorption atomique	0.1	10.6	14.5	17.7	1.10	13.50	15.10
89	Photométrie de flamme	0.1	10.5	14.4	17.0	1.00 R	13.20	15.40
99	Émanation de flamme	0.01	11.7	15.9	18.8	1.50	14.60	16.20
100	Absorption atomique		10.23	14.46	17.48	1.19	13.63	15.11
107	Photométrie de flamme	0.01	11.6	15.6	17.8	1.20	14.50	16.30
109	Absorption atomique	0.1	11.1	15.4	18.7	1.10	14.10	16.20
Valeurs théoriques (mg/L)†			11.9	16.4	19.3	1.27	15.03	16.9
Valeurs médianes (mg/L)			11.5	16.0	19.0	1.275	14.5	16.35
$\bar{x}$, valeurs moyennes (mg/L)			11.42	15.77	18.92	1.23	14.42	16.36
Écart-type (mg/L)			0.66	0.84	1.02	0.13	0.86	0.68
C.V., coefficient de variation (%)			5.78	5.33	5.40	10.57	5.96	4.16
Erreur moyenne (mg/L)			0.48	0.63	0.38	0.04	0.61	0.54
Erreur moyenne relative (%)			4.0	3.8	2.0	3.1	4.0	3.2
Taux de récupération (%)			96	96	98	97	96	97

*Les résultats marqués d'un indicateur R et les résultats soulignés ont été classés comme douteux d'après la méthode de Grubbs et la méthode 2S respectivement.

†Les valeurs des échantillons 1, 2, 3, 5 et 6 ont été calculées à partir des estimations de volume et de quantités de produits chimiques ajoutés. La valeur de l'échantillon 4 est une valeur moyenne de plusieurs analyses internes.

IC – Chromatographie par échange d'ions.
ICAP – Méthode à plasma d'argon à couplage inductif.
INAA – Analyse par la méthode d'activation neutronique.

Tableau 3. Résumé des résultats douteux du traitement des échantillons simples pour le sodium

N° du laboratoire	Échantillon	Valeur	Rejet
2	4	1.9	2S, –
4A	1	13.0	2S, Grubbs
4A	2	19.0	2S, Grubbs
4A	4	2.0	2S, –
8	2	18.0	2S, Grubbs
8	5	18.0	2S, –
8	6	20.0	2S, Grubbs
15	4	1.0	–, Grubbs
23	5	11.5	2S, Grubbs
24	4	1.0	–, Grubbs
24	6	14.0	2S, Grubbs
28	4	1.0	–, Grubbs
30	4	1.6	2S, –
46	1	13.0	2S, Grubbs
46	3	21.0	–, Grubbs
46	4	2.0	2S, –
47D	6	18.5	2S, –
48	3	9.4	2S, Grubbs
48	5	17.0	2S, –
51B	4	0.9	2S, Grubbs
52	1	13.2	2S, Grubbs
52	2	18.0	2S, Grubbs
52	4	2.1	2S, Grubbs
53	3	16.5	2S, –
58	6	19.1	2S, –
59	2	14.25	–, Grubbs
59	6	14.65	2S, –
60	3	21.0	–, Grubbs
60	5	18.0	2S, –
60	6	18.4	2S, –
63	1	9.4	2S, Grubbs
63	4	1.0	–, Grubbs
64	3	20.5	–, Grubbs
64	4	1.7	2S, –
80	1	9.8	2S, Grubbs
80	2	13.0	2S, Grubbs
80	3	14.9	2S, –
80	5	12.1	2S, Grubbs
80	6	13.2	2S, Grubbs
89	4	1.0	–, Grubbs

Tableau 4. Résumé des résultats douteux du traitement des échantillons appariés pour le sodium

N° du laboratoire	Nombre de résultats appariés à l'extérieur des cercles	
	Greenberg et coll. (5)*	Somme des écarts-types (8)
4A	4 sur 4	4 sur 4
4B	2	1
8	3	3
12	1	0
23	3	1
24	4	4
28	2	0
34	2	0
46	4	3
47D	1	1
48	4	3
52	4	4
53	3	3
56	2	0
57	1	1
58	4	3
59	4	2
60	4	4
63	3	2
64	1	0
74	1	0
80	4	4
87	4	0
89	4	3
100	4	2

*Tout au long de l'étude, nous considérons des cercles de rayon 2 Sg plutôt que 2.448 Sg.

Tableau 5. Résultats du classement pour le sodium

N° du laboratoire	Rang total	Rang moyen	Nombre d'échantillons classés	Résumé du marquage*	Biaisé	Méthode
24	27.50	4.583	6	VLVLVLVL	Faible	Absorption atomique
59	34.00	5.667	6	LVLLLVL	Faible	Absorption atomique
89	34.50	5.750	6	LVLVLL	Faible	Photométrie de flamme
80	36.00	6.000	6	VLVLVLVLVL	Faible	INAA
100	46.00	7.667	6	VLLLL		Absorption atomique
87	47.50	7.917	6	LLLLL		ICAP/absorption atomique
28	57.50	9.583	6	VL		Absorption atomique
23	59.50	9.917	6	VLLVL		Photométrie de flamme
53	69.00	11.500	6	LVLVLL		Absorption atomique
63	72.00	12.000	6	VLVL		Photométrie de flamme
74	80.50	13.417	6			Absorption atomique
12	82.00	13.667	6			Absorption atomique
15	71.00	14.200	5	L		Absorption atomique
34	85.50	14.250	6	L		Absorption atomique
19	98.50	16.417	6	L		Photométrie de flamme
109	98.50	16.417	6			Absorption atomique
22	102.50	17.083	6			Photométrie de flamme
51B	115.00	19.167	6			Absorption atomique
107	118.50	19.750	6			Photométrie de flamme
1	122.00	20.333	6			Rouge de cadmium
47	133.00	22.167	6			Absorption atomique
13	133.00	22.167	6			ICAP
29	135.50	22.583	6			Photométrie de flamme
51A	153.00	25.500	6			Absorption atomique
30	154.00	25.667	6			Absorption atomique
99	157.00	26.167	6			Émanation de flamme
73	157.50	26.250	6			Absorption atomique
47D	171.00	28.500	6	VH		Absorption atomique
39	177.50	29.583	6			Émanation de flamme
20	178.50	29.750	6			Absorption atomique
64	181.00	30.167	6	H		Absorption atomique
3	185.50	30.917	6			Photométrie de flamme
4B	186.00	31.000	6	VHL		IC
14B	187.50	31.250	6			Photométrie de flamme
14A	190.00	31.667	6			Photométrie de flamme
2	192.50	32.083	6	H		Photométrie de flamme
48	196.50	32.750	6	VLVH		Absorption atomique
5	207.00	34.500	6			Photométrie de flamme
66	215.00	35.833	6			Photométrie de flamme
57	218.50	36.417	6	H		Émanation de flamme
56	225.50	37.583	6			Absorption atomique
60	230.50	38.417	6	VHVHVHVH		IC
58	254.50	42.417	6	HHVHVH	Élevé	ICAP
46	257.00	42.833	6	VHVHHVH	Élevé	Absorption atomique
8	215.50	43.100	5	VHVHVH	Élevé	Absorption atomique
4A	262.00	43.667	6	VHVHHVHVH	Élevé	Photométrie de flamme
52	262.00	43.667	6	VHVHVHHVH	Élevé	Émanation de flamme

*L – Résultat faible; VL – Résultat très faible; H – Résultat élevé; VH – Résultat très élevé.

INAA – Analyse par la méthode d'activation neutronique.
ICAP – Méthode à plasma d'argon à couplage inductif.
IC – Chromatographie par échange d'ions.

Nota : Rang moyen global : 23.836.

Tableau 6. Résumé d'évaluation des résultats pour le sodium*

N° du laboratoire	2S	Grubbs	Résultats appariés Somme des écarts-types	Rang L/H	Rang VL/VH
2	1			1	
4A	3	2	4	1	4
4B			1	1	1
8	3	2	3		3
15		1		1	
19				1	
22	1	1	1	1	2
24	1	2	4		4
28		1			1
30	1				
34				1	
46	2	2	3	1	3
47D	1		1		1
48	2	1	3		2
51B	1	1			
52	3	3	4	1	4
53	1		3	2	2
57			1	1	
58	1		3	2	2
59	1	1	2	3	2
60	2	1	4		4
63	1	2	2		2
64	1	1		1	
80	5	4	4		5
87				5	
89		1	3	2	2
100			2	3	1

*Les laboratoires 1, 3, 5, 12, 13, 14A, 14B, 20, 22, 29, 39, 47, 51A, 56, 66, 73, 74, 99, 107 et 109 ne sont pas marqués d'un indicateur; ils ne produisent aucun résultat douteux dans l'application des méthodes 2S, Grubbs, somme des écarts-types ou classement.

Tableau 7. Résultats analytiques pour le potassium*

N° du laboratoire	Méthode	Limite de détection	Résultats par échantillon (mg/L)					
			1	2	3	4	5	6
1	Photométrie de flamme	0.1	1.0	1.0	0.90	0.50	1.50	6.90
2	Photométrie de flamme	0.1	1.00	1.00	0.90	0.30 R	1.20	7.00
3	Photométrie de flamme		1.00	0.96	0.85	0.49	1.40	2.60 R
4A	Photométrie de flamme	0.2	1.00	1.10	0.90	0.50	1.40	6.80
4B	IC		1.10	0.90	0.80	0.50	1.50	6.90
5	Photométrie de flamme	0.1	0.90	0.90	0.80	0.50	1.40	7.00
8	Absorption atomique	2.0	<2.00	<2.00	<2.00	<2.00	<2.00	7.30
12	Absorption atomique	0.01	1.12	1.11	1.02	0.62	1.53	7.37
13	Émanation de flamme	0.010	0.872	0.879	0.802	0.436	1.26	6.02
14A	Photométrie de flamme	0.2	1.00	1.00	0.90	0.60	1.40	7.00
14B	Photométrie de flamme	0.2	0.90	0.90	0.80	0.50	1.30	6.90
15	Absorption atomique	0.1	5.80 R	4.20 R	4.40	2.00 R	5.80 R	
19	Photométrie de flamme	0.01	0.86 R	0.91	0.73	0.30 R	1.30	6.30
20	Absorption atomique	0.1	1.00	1.00	0.90	0.50	1.50	7.0
22	Photométrie de flamme	<0.05	0.98	1.01	0.94	0.47	1.52	6.35
23	Absorption atomique	0.1	1.30	0.90	0.60 R	0.40	1.50	7.10
24	Absorption atomique	1.0	1.00	1.00	0.80	0.60	1.50	7.20
29	Photométrie de flamme		1.00	1.00	0.88	0.58	1.50	7.60
30	Absorption atomique	0.5	1.10	1.10	1.00	0.60	1.50	7.40
34	Absorption atomique	0.3	1.00	1.10	0.97	0.51	1.60	7.30
46	Absorption atomique	1.0	1.00	1.10	1.00	0.50	1.50	7.40
47	Absorption atomique	0.002	1.06	1.04	0.94	0.39	1.57	6.95
48	Absorption atomique	0.1	1.00	1.00	0.90	0.60	1.50	5.00
51A	Absorption atomique	0.1	1.10	1.10	0.90	0.60	1.50	7.10
51B	Absorption atomique	0.1	1.00	1.00	0.90	0.50	1.50	6.40
52	Émanation de flamme	0.03	2.20	2.00	2.00	0.88	2.70	10.00 R
53	Absorption atomique	0.1	1.00	1.00	0.90	0.40	1.60	6.90
56	Absorption atomique	0.1	1.26	1.27	1.14	0.63	1.91	8.20
57	Émanation de flamme	0.2	1.00	1.00	0.90	0.50	1.50	7.00
58	ICAP	0.1	1.00	1.20	0.80	0.10 R	1.10 R	7.30
59	Absorption atomique	0.05	0.89	0.87 R	0.76	0.41	1.33	6.46
60	IC	0.1	1.60	1.48	5.12 R	0.83	2.03	8.25
63	Photométrie de flamme	0.1	1.40	1.20	1.20	0.60	1.40	6.00
64	Absorption atomique	<0.01	1.10	1.10	1.20	0.60	1.30	7.80
66	Photométrie de flamme	0.1	0.90	0.90	0.80	0.90	1.30	6.60
73	Absorption atomique	0.5	1.10	1.10	1.00	0.80	1.60	7.70
74	Absorption atomique	0.10	1.60	1.67	1.52	0.62	2.35	9.80 R
87	Émanation de flamme	0.01	0.90	0.90	0.80	0.44	1.36	6.55
89	Photométrie de flamme	0.1	1.40	1.40	1.50	0.70	2.00	7.50
99	Émanation de flamme	0.01	0.55 R	0.55 R	0.50 R	0.30 R	0.80 R	3.65
100	Absorption atomique	0.01	0.92	0.92	0.82	0.42	1.42	6.40
107	Absorption atomique	0.05	1.20	1.00	0.90	0.60	1.50	7.20
Valeurs théoriques (mg/L)†			0.99	0.99	0.874	0.52	1.508	7.11
Valeurs médianes (mg/L)			1.0	1.0	0.90	0.50	1.5	7.0
$\bar{x}$, valeurs moyennes (mg/L)			1.05	1.04	0.88	0.52	1.48	7.00
Écart-type (mg/L)			0.20	0.14	0.14	0.12	0.19	0.50
C.V., coefficient de variation (%)			19.05	13.46	15.91	23.08	12.84	7.14
Erreur moyenne (mg/L)			0.06	0.05	0.006	0	0.028	0.11
Erreur moyenne relative (%)			6.1	5.1	0.6	0	1.8	1.5
Taux de récupération (%)			106	105	100	100	98	98

*Les résultats marqués d'un indicateur R et les résultats soulignés ont été classés comme douteux d'après la méthode de Grubbs et la méthode 2S respectivement.

†Les valeurs des échantillons 1, 2, 3, 5 et 6 ont été calculées à partir des estimations de volume et de quantités de produits chimiques ajoutés. La valeur de l'échantillon 4 est une valeur moyenne de plusieurs analyses internes.

IC – Chromatographie par échange d'ions.
ICAP – Méthode à plasma d'argon à couplage inductif.

Tableau 8. Résumé des résultats douteux du traitement des échantillons simples pour le potassium

Nº du laboratoire	Échantillon	Valeur	Rejet
2	4	0.3	–, Grubbs
3	6	2.6	2S, Grubbs
15	1	5.8	2S, Grubbs
15	2	4.2	2S, Grubbs
15	3	4.4	2S, –
15	4	2.0	2S, Grubbs
15	5	5.8	2S, Grubbs
19	1	0.86	–, Grubbs
19	4	0.3	–, Grubbs
23	3	0.6	–, Grubbs
48	6	5.0	2S, –
52	1	2.2	2S, –
52	2	2.0	2S, –
52	3	2.0	2S, –
52	4	0.88	2S, –
52	5	2.7	2S, –
52	6	10.0	2S, Grubbs
58	4	0.1	2S, Grubbs
58	5	1.1	–, Grubbs
59	2	0.87	–, Grubbs
60	3	5.12	2S, Grubbs
60	6	8.25	2S, –
66	4	0.9	2S, –
74	2	1.67	2S, –
74	3	1.52	2S, –
74	5	2.35	2S, –
74	6	9.8	2S, Grubbs
89	3	1.5	2S, –
99	1	0.55	–, Grubbs
99	2	0.55	2S, Grubbs
99	3	0.50	–, Grubbs
99	4	0.30	–, Grubbs
99	5	0.8	2S, Grubbs
99	6	3.65	2S, –

Tableau 9. Résumé des résultats douteux du traitement des échantillons appariés pour le potassium

Nº du laboratoire	Nombre de résultats appariés à l'extérieur des cercles	
	Greenberg et coll. (5)*	Somme des écarts-types (8)
15	3 sur 3	3 sur 3
23	2	1
52	3	3
56	2	0
60	3	3
63	3	2
64	1	0
74	3	3
89	3	3
99	3	3

*Tout au long de l'étude, nous considérons des cercles de rayon 2 Sg plutôt que 2.448 Sg.

Tableau 10. Résultats du classement pour le potassium

N° du laboratoire	Rang total	Rang moyen	Nombre d'échantillons classés	Résumé du marquage*	Biaisé	Méthode
99	9.00	1.500	6	VLVLVLLVLVL	Faible	Émanation de flamme
19	30.50	5.083	6	LL	Faible	Photométrie de flamme
59	37.00	6.167	6		Faible	Absorption atomique
13	37.00	6.167	6	LL	Faible	Émanation de flamme
87	53.00	8.833	6			Émanation de flamme
14B	61.00	10.167	6			Photométrie de flamme
100	66.50	11.083	6			Absorption atomique
3	71.00	11.833	6	VL		Photométrie de flamme
5	73.00	12.167	6			Photométrie de flamme
66	79.50	13.250	6	VH		Photométrie de flamme
2	84.00	14.000	6	LL		Photométrie de flamme
58	92.50	15.417	6	HVLVL		ICAP
23	97.50	16.250	6	VHVL		Absorption atomique
4B	100.00	16.667	6			IC
51B	106.50	17.750	6			Absorption atomique
22	110.50	18.417	6			Photométrie de flamme
48	111.50	18.583	6	VL		Absorption atomique
4A	112.00	18.667	6			Photométrie de flamme
53	113.00	18.833	6			Absorption atomique
1	113.50	18.917	6			Rouge de cadmium
20	119.00	19.833	6			Absorption atomique
57	119.00	19.833	6			Émanation de flamme
14A	119.50	19.917	6			Photométrie de flamme
24	122.00	20.333	6			Absorption atomique
29	133.00	22.167	6			Photométrie de flamme
47	133.50	22.250	6			Absorption atomique
107	150.00	25.000	6	H		Absorption atomique
46	151.50	25.250	6			Absorption atomique
63	152.00	25.333	6			Photométrie de flamme
51A	155.00	25.833	6	VHHVHL		Absorption atomique
34	162.00	27.000	6			Absorption atomique
64	165.50	27.583	6	VHH		Absorption atomique
30	173.00	28.833	6			Absorption atomique
8	29.00	29.000	1			Absorption atomique
12	193.50	32.250	6			Absorption atomique
73	196.00	32.667	6	VH		Absorption atomique
56	213.00	35.500	6	VHVHVHVHVH		Absorption atomique
89	217.50	36.250	6	VHVHVHHVH		Photométrie de flamme
74	228.00	38.000	6	VHVHVHVHVH	Élevé	Absorption atomique
60	232.50	38.750	6	VHVHVHVHVHVH	Élevé	IC
52	239.00	39.833	6	VHVHVHVHVHVH	Élevé	Émanation de flamme
15	204.00	40.800	5	VHVHVHVHVH	Élevé	Absorption atomique

*L – Résultat faible; VL – Résultat très faible; H – Résultat élevé; VH – Résultat très élevé.

ICAP – Méthode à plasma d'argon à couplage inductif.
IC – Chromatographie par échange d'ions.

Nota : Rang moyen global : 21.000.

Tableau 11. Résumé d'évaluation des résultats pour le potassium*

N° du laboratoire	2S	Grubbs	Résultats appariés Somme des écarts-types	Rang L/H	Rang VL/VH
2		1		2	
3	1	1			1
13				2	
15	5	4	3		5
19		2		2	
23		1	2		2
48	1				1
52	6	1	3		6
56			1		5
58	1	2		1	2
59		1			
60	2	1	3		6
63			3	2	2
64			1	1	1
66	1				1
73					1
74	4	1	3		5
89	1		3	1	4
99	3	5	3	1	5
107				1	

*Les laboratoires 1, 4A, 4B, 5, 8, 12, 14A, 14B, 20, 22, 24, 29, 30, 34, 46, 47, 51A, 51B, 53, 57, 87 et 100 ne sont pas marqués d'un indicateur; ils ne produisent aucun résultat douteux dans l'application des méthodes 2S, Grubbs, somme des écarts-types ou classement.

Tableau 12. Résultats analytiques pour le magnésium*

Nº du laboratoire	Méthode	Limite de détection	Résultats par échantillon (mg/L)					
			1	2	3	4	5	6
1	Absorption atomique	0.1	7.80	8.30	10.0	3.30	10.50	16.20
2	Absorption atomique	0.1	7.50	7.70	9.50	2.60	9.50	15.0
3	Absorption atomique		6.99	7.77	9.38	2.61	9.30	15.33
4	Absorption atomique	1.0	8.00	9.00 R	10.00	3.00	11.00	15.00
5	Absorption atomique	<0.02	6.90	7.20	8.70 R	2.50 R	9.30	14.50
8	Absorption atomique	5.0	8.0	8.0	10.0	2.80	10.0	15.0
12	Absorption atomique	0.01	7.48	7.96	9.60	2.74	10.20	15.50
13	ICAP	0.025	7.89	8.45	10.30	3.00	10.80	16.50
14	Absorption atomique	0.001	7.50	7.90	9.20	2.60	10.0	16.0
15	Titrage à l'EDTA	1.0	7.0	8.0	10.0	3.0	11.0	15.0
19A	Absorption atomique	0.01	7.30	7.80	9.40	2.70	9.40	14.80
19B	IC		7.30	7.80	9.40	2.70	10.20	15.90
20	Absorption atomique	0.1	7.10	7.50	9.00	2.60	9.50	14.0 R
21	Calcul		8.20 R	8.20	10.50	3.10	11.0	16.30
22	Colorimétrie	<0.1	7.40	7.70	9.40	2.90	9.90	14.40 R
23	Absorption atomique	0.1	7.10	7.40	9.00	2.60	10.90	15.40
24	Absorption atomique	0.2	7.30	7.50	9.50	2.80	10.0	15.0
28	Absorption atomique	0.5	6.80	7.30	9.00	2.80	9.90	15.0
29	Absorption atomique		8.10	8.60	10.50	3.00	11.10	16.70
30	Absorption atomique	0.1	7.00	7.20	9.00	2.80	9.40	15.0
34	Calcul	1.0	7.40	8.20	9.80	2.50 R	11.0	16.0
46	Calcul	2.0	6.80	7.80	8.80	3.90 R	9.70	14.0 R
47	Absorption atomique	0.001	7.65	8.20	9.75	2.84	10.50	15.20
48	Absorption atomique	0.1	8.20 R	8.20	9.70	3.00	10.0	20.0 R
51A	Absorption atomique	0.1	7.20	7.60	9.20	2.70	9.80	15.0
51B	Absorption atomique	0.2	7.00	7.50	9.00	2.80	9.20	15.00
52	Calcul	5.0	7.50	7.80	10.50	2.20R	10.00	15.00
53	Absorption atomique	0.1	7.80	8.30	9.50	3.00	10.20	15.90
56	Absorption atomique	1.0	7.90	8.30	9.80	2.90	10.30	15.30
57	Absorption atomique	0.2	7.50	8.00	9.60	2.80	10.30	15.90
58	ICAP	0.1	8.50 R	8.70 R	10.60 R	3.10	11.60 R	17.90
59	Absorption atomique	0.02	7.21	7.46	9.24	2.62	9.68	14.50
60	Absorption atomique	0.01	7.97	8.31	11.00 R	3.14	11.90 R	18.80
63	Absorption atomique	0.02	7.00	7.60	9.40	2.80	9.80	17.0
64	Absorption atomique	0.01	7.10	7.80	9.40	2.60	10.20	15.10
66	Calcul	0.1	5.80 R	6.80 R	8.70 R	1.00 W	8.30	15.0
73	Absorption atomique	0.1	7.30	7.75	9.40	2.80	10.00	15.20
74	Absorption atomique	0.005	6.70 R	7.00 R	8.60 R	2.50 R	9.40	14.70
80	INAA	1.0	7.0	8.0	9.0	3.0	8.0	15.0
87	ICAP/absorption atomique	0.001	7.62	8.05	9.81	2.84	10.40	15.80
89	Absorption atomique	0.1	7.90	8.10	9.50	2.70	10.00	14.50
99	Absorption atomique	0.02	7.00	8.00	9.50	3.80	9.50	15.00
100	Absorption atomique	0.01	7.34	7.55	9.15	2.62	9.71	14.98
107	Absorption atomique	0.01	7.40	7.60	9.40	2.80	10.20	16.20
109	Absorption atomique	0.1	7.40	7.70	9.30	2.60	9.80	15.20
Valeurs théoriques (mg/L)†			7.5	7.9	9.5	2.63	10.09	15.5
Valeurs médianes (mg/L)			7.4	7.8	9.4	2.8	10.0	15.1
$\bar{x}$, valeurs moyennes (mg/L)			7.41	7.86	9.48	2.79	10.06	15.21
Écart-type (mg/L)			0.41	0.34	0.48	0.18	0.53	0.60
C.V., coefficient de variation (%)			5.53	4.32	5.06	6.45	5.27	3.94
Erreur moyenne (mg/L)			0.09	0.04	0.02	0.16	0.03	0.29
Erreur moyenne relative (%)			1.2	0.5	0.2	6.1	3.0	1.9
Taux de récupération (%)			99	99	100	106	100	98

*Les résultats marqués d'un indicateur R et les résultats soulignés ont été classés comme douteux d'après la méthode de Grubbs et la méthode 2S respectivement. Le code W est annexé au résultat de l'échantillon pour indiquer qu'aucune évaluation n'est possible suite au manque de réaction de l'instrumentation face à l'échantillon.

†Les valeurs des échantillons 1, 2, 3, 5 et 6 ont été calculées à partir des estimations de volume et de quantités de produits chimiques ajoutés. La valeur de l'échantillon 4 est une valeur moyenne de plusieurs analyses internes.

ICAP – Méthode à plasma d'argon à couplage inductif.
IC – Chromatographic par échange d'ions.
INAA – Analyse par la méthode d'activation neutronique.

Tableau 13. Résumé des résultats douteux du traitement des échantillons simples pour le magnésium

N° du laboratoire	Échantillon	Valeur	Rejet
1	4	3.3	2S, –
4	2	9.0	2S, Grubbs
5	3	8.7	–, Grubbs
5	4	2.5	–, Grubbs
20	6	14.0	–, Grubbs
21	1	8.2	–, Grubbs
22	6	14.4	–, Grubbs
29	6	16.7	2S, –
34	4	2.5	–, Grubbs
46	4	3.9	2S, Grubbs
46	6	14.0	–, Grubbs
48	1	8.2	–, Grubbs
48	6	20.0	2S, Grubbs
52	4	2.2	2S, Grubbs
58	1	8.5	2S, Grubbs
58	2	8.7	2S, Grubbs
58	3	10.6	2S, Grubbs
58	5	11.6	2S, Grubbs
58	6	17.9	2S, –
60	3	11.0	2S, Grubbs
60	5	11.9	2S, Grubbs
60	6	18.8	2S, –
63	6	17.0	2S, –
66	1	5.8	2S, Grubbs
66	2	6.8	2S, Grubbs
66	3	8.7	–, Grubbs
66	5	8.3	2S, –
74	1	6.7	–, Grubbs
74	2	7.0	2S, Grubbs
74	3	8.6	–, Grubbs
74	4	2.5	–, Grubbs
80	5	8.0	2S, –
99	4	3.8	2S, –

Tableau 14. Résumé des résultats douteux du traitement des échantillons appariés pour le magnésium

N° du laboratoire	Nombre de résultats appariés à l'extérieur des cercles	
	Greenberg et coll (5)*	Somme des écarts-types (8)
1	4 sur 4	0 sur 4
4	3	2
5	3	3
8	3	0
13	4	3
15	2	0
20	3	1
21	4	4
23	3	0
28	3	1
29	4	4
30	3	0
34	3	0
46	2	1
47	2	0
48	4	2
51B	2	0
52	2	2
53	2	0
56	3	0
58	4	4
60	4	3
63	1	1
66	4	4
74	3	3
87	3	0
89	2	0
109	1	0

*Tout au long de l'étude, nous considérons des cercles de rayon 2 Sg plutôt que 2.448 Sg.

Tableau 15. Résultats du classement pour le magnésium

N° du laboratoire	Rang total	Rang moyen	Nombre d'échantillons classés	Résumé du marquage*	Biaisé	Méthode
74	23.00	3.833	6	L	Faible	Absorption atomique
66	23.50	3.917	6	VLLVLVL	Faible	Calcul
5	24.50	4.083	6		Faible	Absorption atomique
20	50.50	8.417	6			Absorption atomique
30	67.50	11.250	6			Absorption atomique
59	68.50	11.417	6			Absorption atomique
51B	69.00	11.500	6			Absorption atomique
28	74.50	12.417	6			Absorption atomique
100	80.50	13.417	6			Absorption atomique
3	85.50	14.250	6			Absorption atomique
46	89.00	14.833	6	VH		Calcul
51A	90.00	15.000	6			Absorption atomique
19A	93.00	15.500	6			Absorption atomique
80	99.00	16.500	6	VL		INAA
23	103.00	17.167	6	H		Absorption atomique
109	105.00	17.500	6			Absorption atomique
2	106.00	17.667	6			Absorption atomique
22	113.50	18.917	6			Colorimétrie
64	116.50	19.417	6			Absorption atomique
24	117.50	19.583	6			Absorption atomique
63	124.50	20.750	6	VH		Absorption atomique
73	129.50	21.583	6			Absorption atomique
14	134.00	22.333	6			Absorption atomique
52	134.50	22.417	6	HL		Calcul
99	134.50	22.417	6	VH		Absorption atomique
19B	140.00	23.333	6			IC
89	141.00	23.500	6			Absorption atomique
107	148.00	24.667	6			Absorption atomique
12	160.50	26.750	6			Absorption atomique
15	168.50	28.083	6	H		Titrage à l'EDTA
8	170.00	28.333	6			Absorption atomique
34	173.50	28.917	6	H		Calcul
57	177.50	29.583	6			Absorption atomique
47	190.50	31.750	6			Absorption atomique
87	193.50	32.250	6			ICAP/absorption atomique
53	197.50	32.917	6			Absorption atomique
56	201.00	33.500	6			Absorption atomique
48	214.00	35.667	6	HVH		Absorption atomique
4	215.50	35.917	6	VHH		Absorption atomique
1	227.00	37.833	6			Rouge de cadmium
13	231.00	38.500	6	HH		ICAP
21	241.00	40.167	6	HHHH	Élevé	Calcul
29	247.00	41.167	6	HHHH	Élevé	Absorption atomique
60	256.00	42.667	6	VHVHVH	Élevé	Absorption atomique
58	260.50	43.417	6	VHHHVHVH	Élevé	ICAP

*L – Résultat faible; VL – Résultat très faible; H – Résultat élevé; VH – Résultat très élevé.

INAA – Analyse par la méthode d'activation neutronique.
IC – Chromatographie par échange d'ions.
ICAP – Méthode à plasma d'argon à couplage inductif.

Nota : Rang moyen global : 23.000.

Tableau 16. Résumé d'évaluation des résultats pour le magnésium*

N° du laboratoire	2S	Grubbs	Résultats appariés Somme des écarts-types	Rang L/H	Rang VL/VH
1	1				
4	1		2	1	1
5		2	3		
13			3	2	
15				1	
20		1	1		
21		1	4	4	
22		1			
23				1	
28			1		
29	1		4	4	
34		1		1	
46	1	2	1		1
48	1	2	2	1	1
52	1	1	2	2	
58	5	4	4	2	3
60	3	2	3		3
63	1		1		1
66	3	3	4	1	3
74	1	4	3	1	
80	1				1
99	1				1

*Les laboratoires 2, 3, 8, 12, 14, 19A, 19B, 24, 30, 47, 51A, 51B, 53, 56, 57, 59, 64, 73, 87, 89, 100, 107 et 109 ne sont pas marqués d'un indicateur; ils ne produisent aucun résultat douteux dans l'application des méthodes 2S, Grubbs, somme des écarts-types ou classement.

Tableau 17. Résultats analytiques pour le calcium*

N° du laboratoire	Méthode	Limite de détection	Résultats par échantillon (mg/L)					
			1	2	3	4	5	6
1	Absorption atomique	0.1	32.6	37.4	43.0	14.2	46.0	14.8
2	Absorption atomique	0.1	31.0	37.0	42.0	13.0	43.0	14.0
3	Absorption atomique		32.3	35.3	41.8	13.1	44.4	13.2
4	Calcul	1.0	29.0	33.0	48.0 R	8.0 R	40.0 R	10.0
5	Absorption atomique	<0.01	30.9	34.5	40.3	12.5	42.7	12.5
8	Absorption atomique	5.0	33.0	35.0	43.0	13.0	45.0	13.0
12	Absorption atomique	0.1	32.5	36.6	42.8	13.7	45.3	13.0
13	ICAP	0.025	34.3	39.4	45.9	14.5	48.6	14.5
14A	Titrage à l'EDTA	1.0	32.9	37.2	43.2	13.5	46.8	13.5
14B	Absorption atomique		33.0	38.0	43.0	15.0	46.0	15.0 R
15	Titrage à l'EDTA	1.0	32.0	37.0	42.0	14.0	45.0	15.0 R
19A	Absorption atomique	0.01	30.5	35.5	41.0	13.0	44.5	12.4
19B	IC	0.01	31.9	36.5	42.0	13.3	45.3	13.3
20	Absorption atomique	0.1	34.0	38.0	42.0	13.5	43.0	13.0
21	Titrage à l'EDTA		32.0	36.0	41.0	13.0	45.0	13.0
22	Colorimétrie	<0.4	33.6	37.4	44.0	13.6	46.0	13.8
23	Absorption atomique	0.1	32.1	36.3	43.1	12.5	43.4	13.0
24	Absorption atomique	1.0	34.0	38.0	45.0	14.0	47.0	14.0
28	Absorption atomique	0.5	30.0	34.0	40.0	13.0	45.0	12.0
29	Absorption atomique		34.7	36.8	43.2	13.3	44.9	13.0
30	Absorption atomique	0.1	31.0	34.0	40.0	12.0	44.0	12.0
34	Titrage à l'EDTA	10.0	32.0	36.0	41.6	12.8	44.0	12.8
46	Titrage à l'EDTA	2.0	32.0	38.0	43.0	11.0	44.0	13.0
47	Absorption atomique	0.002	28.4	34.6	39.2	10.3	41.8	12.6
47D	Absorption atomique	0.002	29.1	33.3	37.6	11.4	41.8	12.6
48	Absorption atomique	0.5	35.0	39.0	45.0	14.0	49.0	14.0
51A	Absorption atomique	0.1	33.0	37.0	42.0	13.0	45.0	14.0
51B	Absorption atomique	0.2	33.5	39.0	42.0	13.8	44.0	13.5
52	Titrage à l'EDTA	5.0	32.0	37.0	43.0	13.2	46.0	13.0
53	Absorption atomique	0.5	33.0	37.0	42.5	13.5	45.5	12.5
56	Absorption atomique	1.0	31.5	35.6	41.2	12.8	43.8	12.8
57	Absorption atomique	0.2	32.3	36.6	42.7	13.0	45.0	12.9
58	ICAP	0.1	37.6 R	41.6 R	47.9 R	15.1	52.0 R	14.9
59	Absorption atomique	0.05	29.7	33.4	40.05	12.22	42.45	12.05
60	Absorption atomique	0.01	25.1 R	29.6 R	34.6 R	11.1	36.8 R	10.6
63	Absorption atomique	0.5	30.0	36.0	38.0	16.0	42.0	16.0 R
64	Absorption atomique	<0.01	32.4	39.3	41.0	12.6	44.4	13.2
66	Titrage à l'EDTA	1.0	35.0	39.0	45.0	16.0	50.0 R	15.0 R
73	Absorption atomique	0.1	35.0	40.0	47.0	14.5	50.0 R	14.5
74	Absorption atomique	0.1	35.3 R	40.3 R	46.2	14.4	49.3	14.4
80	INAA	0.1	29.0	33.0	38.0	13.0	43.0	13.0
87	ICAP/absorption atomique	0.01	34.0	38.6	44.5	13.6	47.3	13.5
89	Absorption atomique	0.1	34.0	36.6	41.0	13.4	44.3	13.2
99	Absorption atomique	0.05	31.5	33.0	36.5 R	19.0 R	44.0	14.5
100	Absorption atomique	0.04	31.3	34.66	41.21	12.29	42.21	12.7
107	Absorption atomique	0.02	33.0	37.5	44.0	13.8	47.8	13.7
109	Absorption atomique	0.1	31.0	34.0	40.0	12.0	42.0	12.0
Valeurs théoriques (mg/L)†			32.2	36.3	42.6	13.4	46.7	13.39
Valeurs médianes (mg/L)			32.3	36.6	42.0	13.2	44.9	13.0
$\bar{x}$, valeurs moyennes (mg/L)			32.32	36.47	42.18	13.19	44.75	13.37
Écart-type (mg/L)			1.68	1.98	1.92	0.93	1.91	0.87
C.V., coefficient de variation (%)			5.20	5.43	4.55	7.05	4.27	6.51
Erreur moyenne (mg/L)			0.12	0.17	0.42	0.21	1.95	0.02
Erreur moyenne relative (%)			0.4	0.5	1.0	1.6	4.2	0.1
Taux de récupération (%)			100	100	99	98	96	100

*Les résultats marqués d'un indicateur R et les résultats soulignés ont été classés comme douteux d'après la méthode de Grubbs et la méthode 2S respectivement.

†Les valeurs des échantillons 1, 2, 3, 5 et 6 ont été calculées à partir des estimations de volume et de quantités de produits chimiques ajoutés. La valeur de l'échantillon 4 est une valeur moyenne de plusieurs analyses internes.

ICAP – Méthode à plasma d'argon à couplage inductif.
IC – Chromatographie par échange d'ions.
INAA – Analyse par la méthode d'activation neutronique.

Tableau 18. Résumé des résultats douteux du traitement des échantillons simples pour le calcium

Nº du laboratoire	Échantillon	Valeur	Rejet
4	3	48.0	2S, Grubbs
4	4	8.0	2S, Grubbs
4	5	40.0	2S, Grubbs
4	6	10.0	2S, –
14B	6	15.0	–, Grubbs
15	6	15.0	–, Grubbs
47	1	28.4	2S, –
47	4	10.3	2S, –
47D	3	37.6	2S, –
58	1	37.6	2S, Grubbs
58	2	41.6	2S, Grubbs
58	3	47.9	2S, Grubbs
58	5	52.0	2S, Grubbs
60	1	25.1	2S, Grubbs
60	2	29.6	2S, Grubbs
60	3	34.6	2S, Grubbs
60	5	36.8	2S, Grubbs
60	6	10.6	2S, –
63	4	16.0	2S, –
63	6	16.0	2S, Grubbs
66	4	16.0	2S, –
66	5	50.0	2S, Grubbs
66	6	15.0	–, Grubbs
73	3	47.0	2S, –
73	5	50.0	2S, Grubbs
74	1	35.3	–, Grubbs
74	2	40.3	–, Grubbs
99	3	36.5	2S, Grubbs
99	4	19.0	2S, Grubbs

Tableau 19. Résumé des résultats douteux du traitement des échantillons appariés pour le calcium

Nº du laboratoire	Nombre de résultats appariés à l'extérieur des cercles	
	Greenberg et coll. (5)*	Somme des ecarts-types (8)
4	3 sur 3	3 sur 3
5	3	0
8	1	0
13	3	2
14B	1	0
19A	2	0
20	1	0
22	3	0
24	3	0
28	3	0
29	2	0
30	2	0
47	3	2
47D	3	3
48	3	2
51B	2	0
58	3	3
59	3	2
60	3	3
63	3	2
64	2	0
66	3	2
73	3	3
74	3	3
80	3	3
87	3	0
89	1	0
99	3	2
100	2	0
107	2	0
109	3	0

*Tout au long de l'étude, nous considérons des cercles de rayon 2 Sg plutôt que 2.448 Sg.

Tableau 20. Résultats du classement pour le calcium

N° du laboratoire	Rang total	Rang moyen	Nombre d'échantillons classés	Résumé du marquage*	Biaisé	Méthode
60	10.00	1.667	6	VLVLVLVLVLVL	Faible	Absorption atomique
47D	32.00	5.333	6	VLVLVLVLL	Faible	Absorption atomique
47	35.00	5.833	6	VLLVLL	Faible	Absorption atomique
59	44.00	7.333	6	LVL		Absorption atomique
109	44.00	7.333	6	LLL		Absorption atomique
30	55.50	9.250	6	LL		Absorption atomique
4	57.50	9.583	6	VLVLVHVLVLVL		Calcul
5	59.00	9.833	6	L		Absorption atomique
80	60.50	10.083	6	VLVLVL		INAA
100	71.00	11.833	6	L		Absorption atomique
28	73.50	12.250	6	LL		Absorption atomique
19A	86.00	14.333	6			Absorption atomique
56	88.50	14.750	6			Absorption atomique
34	100.00	16.667	6			Titrage à l'EDTA
21	117.50	19.583	6			Titrage à l'EDTA
23	120.50	20.083	6			Absorption atomique
99	124.50	20.750	6	VLVLVHH		Absorption atomique
46	127.50	21.250	6	VL		Titrage à l'EDTA
2	127.50	21.250	6			Absorption atomique
3	128.00	21.333	6			Absorption atomique
63	128.00	21.333	6	LVLVHLVH		Absorption atomique
57	135.50	22.583	6			Absorption atomique
8	142.00	23.667	6			Absorption atomique
64	142.00	23.667	6	H		Absorption atomique
19B	145.50	24.250	6			IC
89	148.00	24.667	6			Absorption atomique
53	156.50	26.083	6			Absorption atomique
20	157.50	26.250	6			Absorption atomique
52	158.50	26.417	6			Titrage à l'EDTA
12	162.50	27.083	6			Absorption atomique
51A	164.00	27.333	6			Absorption atomique
29	172.00	28.667	6	H		Absorption atomique
51B	180.00	30.000	6	H		Absorption atomique
15	180.00	30.000	6	VH		Titrage à l'EDTA
14A	192.50	32.083	6			Titrage à l'EDTA
22	206.00	34.333	6			Colorimétrie
1	208.00	34.667	6	VH		Rouge de cadmium
107	211.00	35.167	6	H		Absorption atomique
87	218.00	36.333	6	H		ICAP/absorption atomique
14B	223.00	37.167	6	VHVH		Absorption atomique
24	227.50	37.917	6	H		Absorption atomique
48	241.50	40.250	6	HHHVH		Absorption atomique
13	251.50	41.917	6	HHVHHHH	Élevé	ICAP
74	258.00	43.000	6	VHVHVHHVHH	Élevé	Absorption atomique
73	261 00	43.500	6	HVHVHHVHH	Élevé	Absorption atomique
66	262.00	43.667	6	HHHVHVHVH	Élevé	Titrage à l'EDTA
58	274.00	45.667	6	VHVHVHVHVHVH	Élevé	ICAP

*L – Résultat faible; VL – Résultat très faible; H – Résultat élevé; VH – Résultat très élevé.

INAA – Analyse par la méthode d'activation neutronique.
IC – Chromatographie par échange d'ions.
ICAP – Méthode à plasma d'argon à couplage inductif.

Nota : Rang moyen global : 24.000.

Tableau 21. Résumé d'évaluation des résultats pour le calcium*

N° du laboratoire	2S	Grubbs	Résultats appariés Somme des écarts-types	Rang L/H	Rang VL/VH
1					1
4	4	3	3		6
5				1	
13			2	5	1
14B		1			2
15		1			1
24				1	
28				2	
29				1	
30				2	
46					1
47	2		2	2	2
47D	1		3	1	4
48			2	3	1
51B				1	
58	4	4	3		6
59			2	1	1
60	5	4	3		6
63	2	1	2	2	3
64				1	
66	2	2	2	3	3
73	2	1	3	3	3
74		2	3	2	4
80			3		3
87				1	
99	2	2	2	1	3
100				1	
107				1	
109				3	

*Les laboratoires 2, 3, 8, 12, 14A, 19A, 19B, 20, 21, 22, 23, 34, 51A, 52, 53, 56, 57 et 89 ne sont pas marqués d'un indicateur; ils ne produisent aucun résultat douteux dans l'application des méthodes 2S, Grubbs, somme des écarts-types ou classement.

Tableau 22. Résultats analytiques pour la dureté*

N° du laboratoire	Méthode	Limite de détection	Résultats par échantillon (mg/L $CaCO_3$)					
			1	2	3	4	5	6
1	Calcul	0.7	114.0	128.0	149.0	49.0 R	158.0	104.0
2	Calcul		108.0	124.0	144.0	43.0	146.0	97.0
3	Calcul		109.4	120.1	143.0	43.5	149.1	96.1
4	Calmagite	5.0	106.0	119.0	138.0	33.0 R	144.0	87.0
5	Calcul	0.02	106.0	116.0	136.0	41.5	145.0	90.9
8	Calcul	16.0	115.0	120.0	149.0	43.0	154.0	94.0
12	Calcul		112.0	124.0	146.0	45.5	155.0	96.3
13	Calcul	0.165	118.0	133.0 R	157.0	48.6	166.0 R	104.0
14	Titrage à l'EDTA	5.0	111.0	124.0	143.0	42.1	152.0	95.1
15	Calcul		109.0	125.0	146.0	47.0	158.0	99.0
19A	Calcul		106.0	121.0	141.0	44.0	150.0	92.0
19B	Calcul		110.0	123.0	144.0	44.0	155.0	99.0
20	Titrage à l'EDTA	10.0	113.0	124.0	146.0	43.0	156.0	94.0
21	Titrage à l'EDTA		113.0	124.0	146.0	45.0	157.0	100.0
22	Calcul	1.0	116.0	126.0	149.0	46.0	157.0	95.0
23	Calcul	2.0	109.0	121.0	145.0	42.0	153.0	96.0
24	Calcul		115.0	126.0	151.0	46.0	159.0	93.0
28	Calcul	5.0	103.0	115.0 R	137.0	44.0	153.0	92.0
29A	Titrage à l'EDTA		111.0	124.0	146.0	44.0	156.0	97.0
29B	Calcul		120.0	127.0	151.0	45.0	158.0	101.0
30	Titrage à l'EDTA	5.0	110.0	120.0	140.0	45.0	160.0	98.0
34	Titrage à l'EDTA	1.0	111.0	124.0	145.0	42.0	157.0	97.0
46	Titrage à l'EDTA	4.0	104.0	120.0	142.0	38.0	148.0	88.0
47	Titrage à l'EDTA	1.0	102.0 R	117.0	133.0 R	42.0	140.0	88.0
48	Calcul		121.0	131.0	152.0	47.0	164.0	117.0 R
51A	Calcul	2.0	112.0	122.0	143.5	42.0	152.5	96.5
51B	Titrage à l'EDTA	1.0	114.0	118.0	142.0	48.0	152.0	97.0
52	Titrage à l'EDTA	5.0	110.8	125.5	149.0	42.0	156.0	95.0
53	Titrage à l'EDTA	1.0	114.4	124.9	146.6	46.2	157.4	97.4
56	Absorption atomique	1.0	111.0	123.0	143.0	44.0	152.0	95.0
57	Calcul		112.0	124.0	146.0	44.0	155.0	98.0
58	Calcul	0.1	128.8 R	139.7 R	163.2 R	50.5 R	177.6 R	110.6 R
59	Calcul		103.8	114.1 R	138.0	41.3	145.8	89.8
60	Titrage à l'EDTA	1.0	113.0	121.0	141.0	45.7	150.0	96.2
63	Titrage à l'EDTA	2.0	110.0	120.0	145.0	47.0	155.0	100.0
64	Titrage à l'EDTA	1.0	106.0	117.0	140.0	40.0	153.0	92.0
66	Titrage à l'EDTA	2.0	112.0	126.0	148.0	44.0	158.0	98.0
73	Calcul du titrage à l'EDTA	1.0	117.0	132.0	156.0	47.7	166.0 R	98.8
74	Titrage à l'EDTA	<1.0	113.0	126.0	148.0	49.0 R	159.0	99.0
80	Calcul		101.0 R	115.0 R	132.0 R	45.0	140.0	94.0
87	Calcul		116.0	129.0	151.0	45.6	161.0	98.5
89	Titrage à l'EDTA	2.0	116.0	124.0	148.0	48.0	152.0	94.0
99	Titrage potentiométrique	2.0	<2.0	<2.0	<2.0	41.0	40.0 R	26.0 R
100	Calcul		108.4	117.6	140.6	41.47	145.4	93.37
107	Titrage à l'EDTA	0.1	112.2	125.0	150.8	44.6	152.0	98.5
109	Calcul		108.0	117.0	138.0	41.0	145.0	93.0
Valeurs théoriques (mg/L)†			111.49	123.04	145.60	44.26	158.32	97.57
Valeurs médianes (mg/L)			111.5	124.0	145.0	44.0	154.0	96.2
$\bar{x}$, valeurs moyennes (mg/L)			111.00	122.19	144.66	44.36	154.18	95.77
Écart-type (mg/L)			4.11	4.01	4.23	2.44	5.40	3.78
C.V., coefficient de variation (%)			3.70	3.28	2.92	5.50	3.50	3.95
Erreur moyenne (mg/L)			0.49	0.85	0.94	0.1	4.14	1.8
Erreur moyenne relative (%)			0.4	0.7	0.6	0.2	2.6	1.8
Taux de récupération (%)			100	99	99	100	97	98

*Les résultats marqués d'un indicateur R et les résultats soulignés ont été classés comme douteux d'après la méthode de Grubbs et la méthode 2S respectivement.

†Les valeurs des échantillons 1, 2, 3, 5 et 6 ont été calculées à partir des estimations de volume et de quantités de produits chimiques ajoutés. La valeur de l'échantillon 4 est une valeur moyenne de plusieurs analyses internes.

Tableau 23. Résumé des résultats douteux du traitement des échantillons simples pour la dureté

Nº du laboratoire	Échantillon	Valeur	Rejet
1	4	49.0	–, Grubbs
4	4	33.0	2S, Grubbs
13	2	133.0	2S, Grubbs
13	3	157.0	2S, –
13	5	166.0	–, Grubbs
28	2	115.0	–, Grubbs
46	4	38.0	2S, –
47	1	102.0	–, Grubbs
47	3	133.0	2S, Grubbs
47	5	140.0	2S, –
48	1	121.0	2S, –
48	6	117.0	2S, Grubbs
58	1	128.8	2S, Grubbs
58	2	139.7	2S, Grubbs
58	3	163.2	2S, Grubbs
58	4	50.5	2S, Grubbs
58	5	177.6	2S, Grubbs
58	6	110.6	2S, Grubbs
59	2	114.1	–, Grubbs
73	2	132.0	2S, –
73	3	156.0	2S, –
73	5	166.0	–, Grubbs
74	4	49.0	–, Grubbs
80	1	101.0	2S, Grubbs
80	2	115.0	–, Grubbs
80	3	132.0	2S, Grubbs
80	5	140.0	2S, –
99	5	40.0	2S, Grubbs
99	6	26.0	2S, Grubbs

Tableau 24. Résumé des résultats douteux du traitement des échantillons appariés pour la dureté

Nº du laboratoire	Nombre de résultats appariés à l'extérieur des cercles	
	Greenberg et coll. (5)*	Somme des écarts-types (8)
1	3 sur 3	0 sur 3
3	2	0
4	3	0
5	3	2
8	3	0
13	3	3
19A	3	0
22	3	0
24	2	0
28	3	3
29B	3	2
30	3	0
46	3	0
47	3	3
48	3	3
51A	1	0
51B	2	0
52	2	0
58	3	3
59	3	3
60	2	0
63	2	0
64	3	0
66	1	0
73	3	3
74	1	0
80	3	3
87	3	1
89	2	0
100	3	0
107	2	0
109	3	1

*Tout au long de l'étude, nous considérons des cercles de rayon 2 Sg plutôt que 2.448 Sg.

Tableau 25. Résultats du classement pour le dureté

N° du laboratoire	Rang total	Rang moyen	Nombre d'échantillons classés	Résumé du marquage*	Biaisé	Méthode
99	9.50	1.583	6	VLVLVLLVLVL	Données insuffisantes	Titrage potentiométrique
47	30.00	5.000	6	LLLVLL	Faible	Titrage à l'EDTA
59	33.00	5.500	6	LLLL	Faible	Calcul
4	33.50	5.583	6	VLLVL	Faible	Calmagite
5	37.00	6.167	6	LLL	Faible	Calcul
109	46.00	7.667	6	LLL		Calcul
46	49.50	8.250	6	LVLL		Titrage à l'EDTA
80	53.00	8.833	6	VLLVLVL		Calcul
64	57.00	9.500	6	LL		Titrage à l'EDTA
100	59.00	9.833	6	L		Calcul
28	63.50	10.583	6	LL		Calcul
19A	81.50	13.583	6			Calcul
3	100.00	16.667	6			Calcul
23	108.50	18.083	6			Calcul
2	111.50	18.583	6	L		Calcul
14	116.50	19.417	6			Titrage à l'EDTA
56	117.00	19.500	6			Absorption atomique
51A	120.50	20.083	6			Calcul
60	130.50	21.750	6			Titrage à l'EDTA
8	141.00	23.500	6			Calcul
30	142.50	23.750	6			Titrage à l'EDTA
34	143.00	23.833	6			Titrage à l'EDTA
51B	144.00	24.000	6	H		Titrage à l'EDTA
19B	145.50	24.250	6			Calcul
20	145.50	24.250	6			Titrage à l'EDTA
52	149.50	24.917	6			Titrage à l'EDTA
29A	155.50	25.917	6			Titrage à l'EDTA
63	158.50	26.417	6	H		Titrage à l'EDTA
57	160.50	26.750	6			Calcul
12	161.50	26.917	6			Calcul
89	172.00	28.667	6	H		Titrage à l'EDTA
107	178.00	29.667	6			Titrage à l'EDTA
21	187.00	31.167	6			Titrage à l'EDTA
66	187.50	31.250	6			Titrage à l'EDTA
15	188.00	31.333	6	H		Calcul
22	198.50	33.083	6			Calcul
53	199.00	33.167	6			Titrage à l'EDTA
24	200.50	33.417	6			Calcul
74	224.00	37.333	6	VH		Titrage à l'EDTA
87	231.50	38.583	6			Calcul
29B	232.00	38.667	6	H		Calcul
1	236.50	39.417	6	VHH		Rouge de cadmium
73	250.50	41.750	6	HHHH	Élevé	Calcul du titrage à l'EDTA
48	258.00	43.000	6	VHHHHVH	Élevé	Calcul
13	264.00	44.000	6	HHHVHHH	Élevé	Calcul
58	275.00	45.833	6	VHVHVHVHVHVH	Élevé	Calcul

*L – Résultat faible; H – Résultat élevé; VL – Résultat très faible; VH – Résultat très élevé.

Nota : Rang moyen global : 23.500.

Tableau 26. Résumé d'évaluation des résultats pour le dureté totale*

N° du laboratoire	2S	Grubbs	Résultats appariés Somme des écarts-types	Rang L/H	Rang VL/VH
1		1		1	1
2				1	
4	1	1		1	2
5			2	3	
13	2	2	3	5	1
15				1	
28		1	3	2	
29B			2	1	
46	1			2	1
47	2	2	3	4	1
48	2	1	3	3	2
51B				1	
58	6	6	3		6
59		1	3	4	
63				1	
64				2	
73	2	1	3	4	
74		1			1
80	3	3	3	1	3
87			1		
89				1	
99	2	2		1	5
100				1	
109			1	3	

*Les laboratoires 3, 8, 12, 14, 19A, 19B, 20, 21, 22, 23, 24, 29A, 30, 34, 51A, 52, 53, 56, 57, 60, 66 et 107 ne sont pas marqués d'un indicateur, ils ne produisent aucun résultat douteux dans l'application des méthodes 2S, Grubbs, somme des écarts-types ou classement.

Annexe
Liste des participants

Liste des participants

Environnement Canada,
Service de la conservation de l'environnement

Région de l'Atlantique, Laboratoire de la Direction de la qualité des eaux (Moncton)
Région de l'Ontario, Direction de la qualité des eaux, Laboratoire inorganique (Burlington)
Région du Pacifique et du Yukon, Laboratoire de la Direction de la qualité des eaux (Vancouver)
Région de l'Ouest, Laboratoire de la Direction de la qualité des eaux (Calgary)

Environnement Canada,
Service de la protection de l'environnement

Centre technique de la pollution de l'air (Ottawa)
Région de l'Atlantique, Direction des services de l'environnement (Halifax)
Région du Nord-Ouest, Direction des services de l'environnement (Edmonton)

Santé et Bien-être social Canada,
Direction des services médicaux

Unité d'hygiène du travail (Ottawa)

Laboratoires des gouvernements provinciaux

Ministère de l'Environnement de l'Alberta, Laboratoire de lutte contre la pollution (Edmonton)
Conseil de recherches de la Colombie-Britannique, Division de la biologie appliquée (Vancouver)
Ministère des Mines, des Ressources et de la Gestion de l'Environnement du Manitoba, Direction de la protection de l'environnement (Winnipeg)
Ministère de l'Environnement de l'Ontario, Laboratoire régional de Thunder Bay (Thunder Bay)
Ministère de l'Environnement de l'Ontario, Section des contaminants inorganiques à l'état de trace (Rexdale)
Ministère des Richesses naturelles de l'Ontario, Laboratoires des sciences de la terre (Toronto)
Ministère de la Santé publique de la Saskatchewan, Laboratoires provinciaux (Régina)
Service de la protection de l'environnement, Complexe scientifique (Sainte-Foy)

Laboratoires industriels et consultatifs

Acres Consulting Services (Niagara Falls, Ontario)
Beak Consultants Ltd. (Mississauga, Ontario)
CAN TEST Ltd. (Vancouver, Colombie-Britannique)
Chemex Labs Ltd. (Calgary, Alberta)
Chemical and Geological Laboratories (Edmonton, Alberta)
Domtar Ltée (Senneville, Québec)
Enviroclean Ltd. (London, Ontario)
Mines Noranda Ltée (Noranda, Québec)
Powell Analytical Consulting & Services (Calgary, Alberta)
Shell Canada Resources Ltd. (Calgary, Alberta)